

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur de l'Université de Nancy

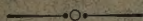
MENTION SCIENCES

PAR

M. Michel LÉVY

Ingénieur Chimiste

Ingénieur Commercial de l'Université de Nancy

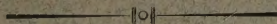


1^{re} THÈSE : Contribution à l'Étude de l'Empêchement stérique ;
Étude de quelques cétones dérivant de la Benzalacétone.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 9 novembre 1923 devant la Commission d'examen

Président	MM. GUNTZ
Examineurs	VAVON
	TRAVERS



NANCY

Société d'Impressions Typographiques

1923

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

M. Michel LÉVY

Ingénieur Chimiste

Ingénieur Commercial de l'Université de Nancy



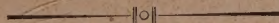
1^{re} THÈSE : Contribution à l'Étude de l'Empêchement stérique;
Étude de quelques cétones dérivant de la Benzalacétone.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 9 novembre 1923 devant la Commission d'examen



Président	MM. GUNTZ
Examineurs . . . }	VAVON
	TRAVERS



NANCY

Société d'Impressions Typographiques

1923

Université de Nancy = Faculté des Sciences

Doyen: M. PETIT

Assesseur: M. GAIN

Professeurs honoraires: MM. HALLER, BLONDLOT,
CARTAN, BLAISE, LE MONNIER, THOULET,
MULLER.

Chargé de cours honoraire: M. MILLOT

Professeurs:

MM. PETIT	Chimie agricole.
VOGT	Mathématiques appliquées.
GUNTZ	Chimie minérale.
CUÉNOT.....	Zoologie.
N.	Chimie.
GAIN	Botanique.
GUTTON	Physique.
GUYOT	Chimie tinctoriale (en congé).
HUSSON	Mécanique rationnelle.
MAUDUIT	Electrotechnique.
N.	Géologie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
BOURION	Chimie physique et Electro- chimie.
DARMOIS (E.).....	Physique.
VAVON	Chimie organique.
TRAVERS	Chimie industrielle.
N.	Minéralogie.
DARMOIS (G.).....	Analyse supérieure.
BOUIN	Zoologie appliquée.
CROZE	Physique.
GRUMBACH	Physique.

Chargé de Cours:

MM. COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
LONGCHAMBON ...	Minéralogie.
JOLY	Géologie.

Maître de Conférences:

MM. MOREAU	Botanique.
MENTRÉ	Mécanique appliquée.

Secrétaire: M. BERTRAND

A MES PARENTS

A MA FEMME

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A mon Maître

M. G. VAVON

Professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

Hommage respectueux.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Étude de l'Empêchement stérique

Etude de quelques cétones dérivant de la Benzalacétone

INTRODUCTION

SUR L'EMPÊCHEMENT STÉRIQUE

L'empêchement stérique consiste en une difficulté plus ou moins grande opposée à la réaction par la présence de un ou plusieurs radicaux dans le voisinage de la fonction qui doit réagir.

La théorie de l'empêchement stérique a été énoncée pour la première fois par Victor Meyer (1); mais, avant lui, en 1879, Menschutkin (2) avait étudié « l'influence de l'isométrie des alcools et des acides sur la formation des éthers-sels » et il avait donné la loi suivante :

« La vitesse d'éthérification des alcools et des acides dépend uniquement de la structure de la chaîne des carbones. Plus la chaîne est ramifiée, plus la vitesse d'éthérification du groupement fonctionnel diminue. »

M. Haller (28), à la suite du travail sur l'acide homocamphorique tirait la conclusion suivante : « Les deux fonctions carboxyliques ne s'éthérifient pas avec la même facilité et une fois éthérifiées, elles offrent une résistance inégale à la saponification ». Il est donc permis de conclure que l'énergie acide des groupements fonctionnels CO^3H dépend de la

nature du noyau ou du radical auquel il est combiné ou qui lui sert de point d'attache. »

En 1894, V. Meyer, devant les mauvais résultats obtenus dans l'éthérification de l'acide mésitylène carbonique (9 % au lieu de 92 % pour l'acide benzoïque dans les mêmes conditions), chercha la cause de ce rendement médiocre et fit de nombreuses expériences ; il émit l'hypothèse suivante (3) :

« Les radicaux, reliés aux carbones voisins du groupement carboxyle, empêchent, par le volume qu'ils occupent, la fonction acide d'accéder au radical alcoolique. »

Après V. Meyer, de nombreux chimistes s'attaquèrent à la question de l'empêchement stérique et montrèrent que cette théorie, vérifiée dans bien des cas, n'était pourtant pas générale. C'est ainsi que Goldschmidt et Jungelbrechsten (4) montrèrent que, contrairement à la théorie, la réduction des acides ou des amines aromatiques orthonitrés était plus facile que celle de leurs isomères méta et para.

Après eux, Cohen et Miller (5) montrèrent que l'oxydation des chaînons latéraux était plus facile en ortho qu'en méta :

par exemple, le toluène dichloré $\text{C}^6\text{H}^3 < \begin{matrix} \text{CH}^3 \text{ (1)} \\ \text{Cl}^2 \text{ (2,6)} \end{matrix}$ s'oxyde plus vite que le dérivé $\text{C}^6\text{H}^3 < \begin{matrix} \text{CH}^3 \text{ (1)} \\ \text{Cl}^2 \text{ (3,5)} \end{matrix}$

C'est alors que plusieurs auteurs essayèrent d'expliquer ces anomalies en énonçant d'autres théories, parmi lesquelles il faut citer celle de Michaël et de Nef.

Michaël (6) attribue l'influence des radicaux au signe de leur charge électrique.

Nef (7) donne une explication moyenne entre les deux théories précédentes et dit que l'empêchement est provoqué

par le volume et par la nature chimique des radicaux, chacun des phénomènes agissant dans un sens particulier, de telle sorte que ce que l'on observe n'est que leur résultante.

Mais, « si on écarte les cas où les substituants sont des radicaux à grande affinité chimique et si l'on envisage seulement les radicaux aliphatiques saturés, la théorie de l'empêchement stérique se trouve vérifiée d'une façon satisfaisante ».

La bibliographie de l'empêchement stérique étant trop considérable pour être vue en détail, nous nous bornerons à rappeler ici que quelques travaux relatifs à la double-liaison et à la fonction cétone.

1° Double liaison

Pour la double-liaison, il existe un grand nombre de réactions : fixation d'hydrogène, d'halogènes, d'hydracide, oxydation par le permanganate. Mais on a étudié seulement la fixation des halogènes, des hydracides et de l'hydrogène.

a) *Hydrogène*. — M. Détrie (8) a comparé quelques dérivés éthyléniques du camphre au point de vue de la vitesse d'hydrogénation. Les résultats obtenus avec l'éthylidencamphre, l'hexahydrobenzalcamphre, le méthylsalicylcamphre et l'anisalcamphre concordent avec la théorie de l'empêchement stérique.

MM. Vavon et Husson (9) ont étudié l'hydrogénation des acides cinnamique, α méthylcinnamique, β méthylcinnamique, $\alpha\beta$ diméthylcinnamique et de leurs éthers méthyliques et éthyliques. Les résultats confirment aussi la théorie de l'empêchement stérique.

M. Kleiner (10) a hydrogéné quelques heptènes isomères en les comparant à un corps étalon selon la méthode indiquée

par MM. Vavon et Husson (9). Comme étalon, M. Kleiner a employé l'acide undécylénique. Après hydrogénation du mélange de carbure et d'acide, il séparait l'acide en faisant le sel de soude et il dosait séparément l'excès de carbure et d'acide non saturés au moyen de brome.

Il a étudié l'hydrogénation en faisant varier plusieurs facteurs : solvant, quantité de platine : les résultats obtenus diffèrent peu entre eux et le classement reste toujours le même. Ici encore, l'hydrogénation des carbures suit les lois de l'empêchement stérique.

b) *Hydracides*. — Les résultats obtenus par Schorlemmer et Morgan (10 et 11) sur les hexènes et les heptènes sont en contradiction avec les lois de l'empêchement stérique : l'augmentation de poids moléculaire rend bien plus difficile la fixation des hydracides, mais, pour les différents isomères, ce ne sont pas ceux qui ont le plus de radicaux près de la double-liaison qui fixent l'hydracide le plus difficilement.

c) *Fixation du brome*. — Cette réaction a été étudiée par de nombreux auteurs : Reischer (13), Stewart et Edlung (16), Hertz et Mylius (14), Sudborough et Thomas (15), Kleiner (10), etc. De leurs nombreux travaux, il résulte *l'accumulation des radicaux : méthyle, éthyle, etc... augmente la vitesse d'addition du brome et que, par suite, l'addition du brome sur les doubles-liaisons ne suit pas les lois de l'empêchement stérique*.

2° Fonction cétone

Les cétones peuvent réagir sur l'hydroxylamine, la phénylhydrazine, la semi-carbazide, les bisulfites alcalins, l'acide cyanhydrique, le pentachlorure de phosphore, l'hydrogène

etc. Comme pour la double-liaison, on n'a fait de mesures que pour quelques-unes de ces réactions.

1° *Acide cyanhydrique*. — V. Meyer (17) a montré que l'hexabromacétone ne se combine pas avec l'acide cyanhydrique.

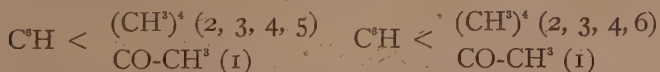
2° *Pentachlorure de phosphore*. — Le pentachlorure de phosphore réagit sur les cétones suivant l'équation :



Borsche et Fittig (18) trouvèrent que les cétones contenant le groupement CO-CCL_2 se combinent très difficilement au pentachlorure de phosphore ou même ne se combinent pas du tout.

En 1898, Petrenko-Kritschenko (19) montra que le dérivé trialcoolylé de l'éther-sel de l'acide acétondicarbonique réagit à peine avec le pentachlorure de phosphore, tandis que le dérivé tétraalcoolylé ne réagit pas du tout.

3° *Hydroxylamine, phénylhydrazine et bisulfite de soude*. — Il y a d'abord des travaux montrant que certaines cétones ne donnent ni oximes, ni phénylhydrazones ou ne donnent que l'un de ces deux dérivés. C'est ainsi que l'acétodurol et l'acétoisodurol



ne donnent ni oximes, ni phénylhydrazones (20). La benzo-pinacolone



ne donne pas d'oxime (21).

Petrenko-Kritschenko et ses élèves ont étudié la vitesse de réaction des cétones sur l'hydroxylamine, la phénylhydrazine et le bisulfite de soude (22). Pour les oximes et les phénylhydrazones, ils employaient la base libre et ils dosaient le réactif en excès avec un excès d'iode qu'ils titraient en retour. Le bisulfite, qui n'avait pas réagi, était également titré à l'iode.

De toutes les expériences, Petrenko-Kritschenko a déduit les règles suivantes :

a) Le classement reste le même pour tous les réactifs employés.

b) Pour les cétones grasses, la vitesse de réaction diminue quand la chaîne s'allonge : la quantité d'oxime formée passe par exemple de 82 % pour l'acétone à 74,6 pour la propylméthylcétone $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^3$ et à 67,6 pour la méthylbutylcétone $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^3$.

De plus, pour la phénylhydrazine, Petrenko-Kritschenko remarqua que le solvant jouait un rôle important sur la vitesse de réaction. C'est ainsi qu'avec l'acétone ordinaire, la quantité de phénylhydrazone formée variait de 28,9 % dans la benzine à 65,2 dans l'acide acétique.

A. W. Stewart (23) a étudié quelques cétones en les faisant réagir sur le bisulfite de soude et sur le sulfate d'hydroxylamine. Les résultats obtenus confirment ceux de Pétrengo-Kritschenko.

M. Kleiner (10) a étudié deux cétones : la dipropylcétone et la diisopropylcétone, et une aldéhyde, l'œnanthol ; les résultats obtenus dans la mesure de la vitesse de formation des oximes sont conformes à la théorie de l'empêchement stérique.

Enfin, M. Ivanoff (24) a étudié quelques cétones en C° au

point de vue de la vitesse de formation des oximes et des phénylhydrazones. Il a même comparé ses quatre cétones en C° :

Valérone,

Méthyl (3), octanone (4),

Diméthyl (3,5), heptanone (4),

Pivalone,

à la cyclohexanone et à la butyrone. Le classement a été le même dans les deux cas : cyclohexanone, butyrone, valérone, méthyl (5) octanone (4), diméthyl (3,5) heptanone (4), pivalone. Celle-ci venait toujours en dernier avec 0 % d'oxime ou de phénylhydrazone formée, la fonction cétone étant complètement bloquée par la présence des radicaux CH³ sur chacun des carbones voisins :



Les résultats sont toujours conformes à la théorie de l'empêchement stérique.

En résumé, si on considère le cas de radicaux aliphatiques saturés, les lois de l'empêchement stérique sont observées dans le cas de la formation des oximes et des phénylhydrazones : les substitutions voisines de la fonction cétone gênent toujours la réaction. De même, lorsque l'on passe d'une cétone à son homologue supérieur, la vitesse de réaction diminue.

4° *Hydrogène*. — Les mesures de vitesse d'hydrogénation des cétones ont été faites par MM. Vavon et Kleiner (26) et M. Ivanoff (24 et 27). Avant eux, M. Vavon (25) n'avait indiqué que des vitesses globales.

M. Kleiner a hydrogéné en présence d'un corps témoin, l'ortho crésol. Il a montré que la dipropylcétone s'hydrogénait plus facilement que la diisopropylcétone et il fait même

remarquer qu'un platine empoisonné partiellement pouvait hydrogéner la première cétone, mais non la seconde.

M. Ivanoff a hydrogéné les six cétones dont nous avons parlé plus haut; il a fait varier la quantité de platine, la nature du platine, le solvant et le corps étalon. Les résultats obtenus ont toujours été conformes à la théorie de l'empêchement stérique.

On voit donc, d'après ce court exposé, que l'empêchement stérique joue un rôle considérable dans les réactions de la chimie organique et que son étude n'est pas encore poussée à fond. Nous avons voulu y apporter notre modeste contribution en étudiant quelques cétones homologues de la benzylidénacétone :

- Ortho méthoxy benzylidénacétone,
- Anisalacétone,
- α Benzalméthyléthylcétone,
- γ Benzalméthyléthylcétone,
- γ Anisalméthyléthylcétone.

Nous donnerons plus loin, avant de commencer l'étude de la double-liaison, les raisons qui nous ont fait choisir ces corps.

Notre travail est divisé en quatre chapitres :

- 1° Préparation des corps ;
- 2° Hydrogénation de la double-liaison ;
- 3° Formation des oximes ;
- 4° Hydrogénation des cétones saturées.

Inspiré par M. le professeur G. Vavon, ce travail a été exécuté sous sa haute et bienveillante direction dans le laboratoire de chimie organique de l'Institut Chimique de Nancy. Que notre maître veuille bien trouver ici l'expression de

notre reconnaissance et de notre plus respectueux dévouement.

Qu'il nous soit permis également de remercier MM. les professeurs Muller et Pouget, de l'Université d'Alger, qui ont guidé nos premiers pas dans le domaine de la chimie.

Enfin, nous prions M. le professeur Guntz, directeur de l'Institut Chimique, d'accepter tous nos remerciements pour toutes les facilités qu'il nous a accordées à l'Institut Chimique, au cours de notre travail.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

1. V. MEYER: Berichte, t. 27-310 (1894).
 2. MENSCHUTKIN: Liebig's Annalen, 195-334 et 197-193 (1879).
 3. V. MEYER: Bericht, 27-1582 (1894).
 4. GOLDSCHMIDT et JUNGELBRESCHTEN: Zeitschrift f. Ph. Ch., 48-435; Bericht, 39-651 (1906); Mon. Hefte, 18-437 (1897), 19-406 (1898) 20-734 (1899).
 5. COHEN et MILLER: Proc. Chem. Soc., 20-11.
 6. MICHAEL: Berichte, 39-2139 (1906), 42-320 et 3157 (1909).
 7. NEF: Liebig's Annalen, 298-207 (1897).
 8. DÉTRIE: Thèse de doctorat, Nancy (1922).
 9. G. VAVON et HUSSON: Comptes rendus, 176-989 (1923).
 10. KLEINER: Thèse de doctorat, Nancy (1923).
 11. SCHORLEMMER: Liebig's Annalen, 166-177 (1873).
 12. SCHORLEMMER et MORGAN: Liebig's Annalen, 177-256 (1875).
 13. REISCHER: Chemische Dynamik, p. 109 (1896).
 14. HERZ et MYLIUS: Bericht, 39-3816 (1906).
 15. SUDBOROUGH et THOMAS: Proc. Chem. Soc., 22-18 (1906).
 16. STEWART et EDLUNG: Jour. Americ. Chemic. Soc., 45-1014 (1923).
 17. V. MEYER: Bericht, 28-2778 (1895).
 18. BORSCHKE et FITTIG: Liebig's Annalen, 133-114 (1865).
 19. PETRENKO-KRITSCHENKO: Liebig's Annalen, 289-52 (1898).
 20. CLAUS et STIEBEL: Bericht, 30-3101 (1887).
 21. BECKMANN: Liebig's Annalen, 252-14 (1889).
 22. PETRENKO-KRITSCHENKO: Bericht, 34-1699 et 1702. Bulletin de la Soc. Chim. de France (III), 32-247, Liebig's Annalen, 341-150 (1905).
 23. W. STEWART: Proc. Chem. Soc., 87-185 et 410 (1905).
 24. IVANOFF: Thèse de doctorat, Nancy (1923).
 25. G. VAVON: Thèse de doctorat, Paris (1913).
 26. G. VAVON et KLEINER: C. R., 177-401.
 27. G. VAVON et IVANOFF: C. R., 177-453.
 28. A. HALLER: C. R. 109, p. 113.
-

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES CORPS

Benzalacétone

Divers auteurs (1) ont donné des méthodes de préparation de la benzalacétone par l'action de l'acétone sur l'aldéhyde benzoïque en présence de soude. Mais, outre que les rendements n'étaient pas très satisfaisants, le temps nécessaire à la réaction était assez long. C'est pourquoi nous avons entrepris des essais systématiques pour arriver à trouver les meilleures conditions de préparation de ces corps. Nous pensions d'ailleurs les appliquer ensuite à la préparation des homologues supérieurs de la benzalacétone, de façon à économiser et le temps et les corps de départ beaucoup plus coûteux que l'aldéhyde benzoïque.

Après un assez grand nombre d'expériences, nous nous sommes arrêtés à la technique suivante :

On mélange d'abord l'aldéhyde benzoïque et l'acétone ; on ajoute l'eau et, enfin, en refroidissant, la solution de soude. On agite quelques instants et on abandonne à la température de la salle.

(1) D. CH. G. : 14-160 ; A. : 223-139 et 294-275.

Au bout du temps fixé pour l'essai, on fait deux extractions à l'éther (trois pour les grands volumes d'eau); on lave la solution étherée à l'eau, on sèche sur du chlorure de calcium et on fractionne sous vide après avoir chassé l'éther au bain-marie. On recueille la portion qui passe entre 132 et 148° sous 11-12 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ et on la redistille immédiatement en ne gardant cette fois que ce qui passe entre 134 et 141°. Cette portion est constituée en majeure partie par de la benzylidène-acétone et une seule cristallisation dans l'éther de pétrole suffit pour fournir des cristaux fondant à 41-42°.

Nous avons fait plusieurs séries d'expériences en ne faisant varier chaque fois qu'un seul facteur. Nous avons étudié successivement: le temps, la dilution, la quantité de soude, l'agitation.

PREMIÈRE SÉRIE D'ESSAIS

Aldéhyde benzoïque	30 gr.
Acétone	60 gr.
Eau	100 gr.
Solution de soude à 10 %.....	15 gr.

Distillation sous 11-12 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Temps	1 ^{re} distillation	2 ^e distillation	Rendement
9 h.	132 - 148	134 - 141	15,5 gr. 37,5 %
18 h.	132 - 148	134 - 141	16,5 gr. 39,9 %
40 h.	132 - 141	134 - 141	15,0 gr. 36,3 %
64 h.	132 - 141	134 - 139	12,5 gr. 30,3 %
136 h.	132 - 145	134 - 140	11,5 gr. 27,8 %
336 h.	132 - 146	134 - 140	11,0 gr. 26,6 %

DEUXIÈME SÉRIE D'ESSAIS

Dilution dix fois plus grande.

Aldéhyde benzoïque	30 gr.
Acétone	60 gr.
Eau	1.000 gr.
Solution de soude à 10 %	15 gr.

Distillation sous 11-12 $\frac{m}{m}$.

Temps	1 ^{re} distillation	2 ^e distillation	Rendement
22 h.	132 - 145	134 - 141	13,0 gr. 31,5 %
46 h.	132 - 145	134 - 141	14,5 gr. 35,1 %
88 h.	131 - 140	134 - 140	17,0 gr. 41,1 %
141 h.	131 - 140	134 - 140	16,0 gr. 38,7 %

TROISIÈME SÉRIE D'ESSAIS

Dilution trente fois plus grande.

Aldéhyde benzoïque	30 gr.
Acétone	60 gr.
Eau	3.000 gr.
Solution de soude à 10 %	15 gr.

Avant d'extraire à l'éther, nous avons neutralisé la soude par un peu d'acide acétique, ce qui facilite beaucoup l'extraction, qui est assez pénible avant la neutralisation.

Distillation sous 13-14 $\frac{m}{m}$.

Temps	1 ^{re} distillation	2 ^e distillation	Rendement
24 h.	133 - 141	135 - 141	13,5 gr. 32,7 %
48 h.	133 - 145	136 - 142	12,5 gr. 30,3 %
96 h.	133 - 143	135 - 141	16,0 gr. 38,7 %
168 h.	132 - 142	135 - 141	16,0 gr. 38,7 %

QUATRIÈME SÉRIE D'ESSAIS

Sur la machine à secouer.

Aldéhyde benzoïque	30 gr.
Acétone	60 gr.
Eau	25 gr.
Glace	75 gr.
Solution de soude à 10 %	15 gr.

Distillation sous, 13-14 ^m/m.

Temps	1 ^{re} distillation	2 ^e distillation	Rendement
1 h.	132 - 146	135 - 142	16,0 gr. 38,7 %
2 h.	132 - 145	135 - 141	21,5 gr. 52,0 %
4 h.	132 - 146	135 - 141	27,0 gr. 65,3 %

CINQUIÈME SÉRIE D'ESSAIS

Variation de la concentration en soude.

Aldéhyde benzoïque.....	30 gr.
Acétone	60 gr.
Eau	25 gr.
Glace	75 gr.
Glace (pour l'essai 3).....	210 gr.

Agité pendant quatre heures sur la machine à secouer.

Sol. à 10 % de soude	Pression en m/m	1 ^{re} distill.	2 ^e distill.	Rendement
15 gr.	13 - 14	132 - 146	135 - 142	27,0 gr. 65,3 %
30 gr.	16 - 17	134 - 147	137 - 145	30,0 gr. 72,6 %
40 gr.	17 - 18	136 - 148	139 - 147	31,0 gr. 75,0 %

On voit donc, d'après ces résultats, que le mode opératoire à choisir est le suivant :

Agiter pendant quatre heures sur la machine à secouer un mélange de :

Aldéhyde benzoïque.....	30 gr.
Acétone	60 gr.
Glace	210 gr.
Solution de soude à 10 %.....	40 gr.

D'ailleurs, pour préparer les quantités de benzylidène acétone dont nous avons eu ensuite besoin, nous avons employé ces données, et les rendements obtenus ont toujours été excellents : de 105 à 110 gr. de benzylidène acétone en partant de 100 gr. d'aldéhyde benzoïque, soit, en moyenne, un rendement de 77 %.

Benzylacétone

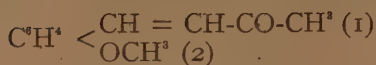
Nous l'avons préparée à partir de la benzylidène acétone par hydrogénation en présence de noir de platine, selon la méthode donnée par M. Vavon (1).

Après l'hydrogénation, on chasse le solvant et on traite par le bisulfite de soude. La benzalacétone ne donnant pas de combinaison bisulfitique, on peut, de cette façon, extraire seulement la benzylacétone, sans toucher à la benzalacétone non hydrogénée.

La benzylacétone est un liquide qui bout à 110-112 sous 12 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et à 233-234 à la pression ordinaire.

(1) G. VAVON. Thèse de Doctorat, Paris (1913).

Ortho Methoxy Benzalcétone



Cette cétone a été préparée à partir du phénol, en passant par l'aldéhyde salicylique, puis par l'aldéhyde ortho méthoxy benzoïque.

Aldéhyde salicylique. — Nous l'avons obtenue par la méthode indiquée par Reimer, Tiemann et Herzfeld (1). Ces auteurs faisaient agir du chloroforme sur une solution de phénate de soude, à la température de 50-60°.

Aldéhyde ortho méthoxy benzoïque. — Wosvinckel (2) l'obtenait en faisant agir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de l'aldéhyde salicylique en suspension dans l'alcool méthylique.

James C. Irving (3) l'obtient avec des rendements de 90 % par l'action de trois molécules de iodure de méthyle sur une molécule d'aldéhyde salicylique en présence d'un peu d'oxyde d'argent sec.

Enfin, Hell et Hoffmann (4) l'obtiennent par méthylation de l'aldéhyde salicylique au moyen de la potasse et de sulfate neutre de méthyle : c'est la méthode que nous avons employée :

(1) REIMER et TIEMANN. D. Ch. G. : IX, 423 et 824.

HERZFELD et TIEMANN. D. Ch. G. : X, 63 et 213.

(2) WOSVINCKEL. B. XV, 2024.

(3) Chem. Soc., t. 79, 668-673.

(4) HELL et HOFFMANN. B. XXXVIII, 1676.

On mélange tout d'abord une molécule d'aldéhyde salicylique avec une molécule de potasse double-normale et une molécule de sulfate diméthylque. Après chauffage à environ 80°, il se produit une décoloration : on ajoute alors une demi-molécule de potasse et une demi-molécule de sulfate. A la fin de la réaction, on ajoute encore un quart de molécule des deux réactifs. La méthylation est presque théorique. L'éther méthylique est entraîné à la vapeur et lavé avec de la potasse. On extrait à l'éther, on sèche sur du chlorure de calcium et on fractionne. C'est un corps qui fond à 39° et distille à 238°.

Ortho méthoxy benzalacétone. — Nous devons indiquer tout d'abord que des essais faits avec les données indiquées plus haut pour la benzalacétone ont donné des résultats très peu satisfaisants. Aussi nous en sommes-nous tenus à la méthode suivante, calquée sur la préparation de la méta-méthoxy benzalacétone de Bauer et Vogel (1).

On dissout 20 gr. d'aldéhyde ortho méthoxy benzoïque dans 40 gr. d'acétone; on ajoute 20 cc. d'eau, puis 20 cc. d'une solution de soude à 10 %. On agite quelques instants et on abandonne pendant deux jours. Le mélange, d'abord jaune clair, fonce légèrement quand l'aldéhyde est pure; au contraire, quand l'aldéhyde est impure, le liquide passe au rouge foncé.

Au bout de deux jours, on étend d'eau et on extrait à l'éther. On lave soigneusement la solution étherée à l'eau et ceci est important, car s'il reste des traces de soude et si l'on ne distille pas aussitôt, la réaction continue et l'on n'obtient

(1) BAUER et VOGEL. J. f. Prak. Ch., 88-332.

que de la di-ortho diméthoxy benzalacétone. On sèche sur du chlorure de calcium et on distille sous vide en recueillant la portion qui passe entre 160 et 170° sous 11-12 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$: la majeure partie passe entre 163 et 164°.

Le liquide recueilli se prend bientôt en masse: on essore et fait cristalliser dans du pétrole (portion 100-130°). Après trois cristallisations, on obtient des petits cristaux blancs qui fondent à 51° et qui distillent à 160° sous 9 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$. Le rendement est de 15 gr. d'ortho méthoxy benzalacétone pure, soit 58 %.

L'ortho méthoxy benzalacétone est un corps qui n'était pas encore connu et nous n'avons trouvé aucune indication sur ses propriétés. C'est un corps blanc, solide, soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine et le pétrole chaud.

Solubilité à 22° :

Pétrole (portion 100-130°).....	5,9 %
Alcool	62,6 %
Benzine	312,0 %

Analyse. — 0,2853 gr. de substance ont donné 0,7804 gr. de CO^2 et 0,1742 gr. de H^2O :

	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{O}^2$	Trouvé
C	75,0 %	74,61 %
H	6,79 %	6,82 %

Semi-carbazone. — On mélange une solution de:

Chlorhydrate de semi-carbazide.....	5 gr.
Acétate de soude.....	5 gr.
Eau	15 gr.

avec une solution de :

Ortho méthoxy benzalacétone..... 5 gr.
Alcool méthylique 20 cc.

Le mélange se prend lentement en masse. On essore et on fait cristalliser dans l'acétone. On obtient ainsi des petits cristaux blancs qui fondent à 193°.

Dosage d'azote. — 0,1019 gr. de substance ont donné 17 cc. d'azote :

	Calculé pour $C^{12}H^{15}O^2N^3$	Trouvé
N %	18,03	18,39

Ortho méthoxy benzylacétone :



Nous l'avons obtenue en hydrogénant l'ortho méthoxy benzalacétone en présence de noir de platine. Voici, à titre d'exemple, les chiffres obtenus dans une hydrogénéation :

O méthoxy benzalacétone... 44 gr. (1/4 de mol.)
Ether 200 cc.
Noir de platine..... 4 gr.

Volume total fixé

500 cc. fixés en 2 min. 30 sec.....	500 cc.
500 — 2 — 30 —	1000 cc.
500 — 3 —	1500 cc.
500 — 3 — 30 —	2000 cc.
500 — 3 — 30 —	2500 cc.
500 — 5 —	3000 cc.
500 — 5 — 30 —	3500 cc.
500 — 6 —	4000 cc.

				Volume total fixé
500	—	6	—	4500 cc.
500	—	6	— 30	5000 cc.
500	—	6	— 30	5500 cc.
500	—	6	— 30	6000 cc.

Après avoir chassé l'éther, on fait la combinaison bisulfite, ce qui permet de la débarrasser complètement des traces d'alcool qui ont pu se former pendant l'hydrogénation et aussi de la benzalacétone qui peut encore exister et qui, elle, ne donne pas de combinaison bisulfite. On lave soigneusement la combinaison bisulfite à l'eau, à l'alcool et enfin avec un mélange alcool-éther. On la décompose ensuite en la chauffant au bain-marie avec une solution de carbonate de soude; on extrait à l'éther et on distille sous vide en recueillant la portion 130-140° sous 10 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

L'ortho méthoxy benzylacétone est un liquide d'odeur assez agréable, qui bout à 133-134° sous 10 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

$$D_{18} = 1,0529 \quad n_D^{18} = 1,5217$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{D} = 0,2895 \quad \text{Calculé: } 0,2883.$$

Analyse. — 0,3511 gr. de substance ont donné 0,9477 gr. de CO_2 et 0,2467 gr. de H_2O .

	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}^2$	Trouvé
C	74,15 %	73,62 %
H	7,86 %	7,81 %

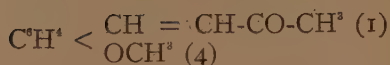
Semi-carbazone. — Nous l'avons préparée en employant les quantités de réactifs indiquées pour la préparation de la semi-carbazone de l'O méthoxy benzalacétone.

Par cristallisation dans l'acétone, nous avons obtenu des paillettes blanc de neige, qui fondent à 164-165° et qui virent au jaune d'or assez rapidement sous l'action de la lumière.

Dosage d'azote. — 0,0986 gr. de substance ont donné 16,3 cc. d'azote:

	Calculé pour $G^{12}H^{17}O^2N^3$	Trouvé
N.	17,88 %	18,08 %

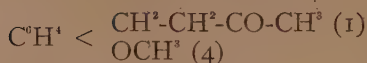
Anisalacétone



Nous avons préparé cette cétone à partir du phénol, en passant par l'anisol (1), puis par l'aldéhyde anisique (2). Pour passer de l'aldéhyde anisique à l'anisalacétone, nous avons suivi la méthode indiquée par Bayer (3).

L'anisalacétone est un corps blanc qui fond à 73°.

Anisylacétone :



Ce corps a été obtenu par hydrogénation de l'anisalacétone en présence de noir de platine, selon la méthode générale de M. Vavon (4) et les données particulières de M. Bourdiol (5).

L'anisylacétone est une corps liquide, d'odeur assez agréable, qui bout à 160° sous 22 mm. M. Bourdiol a réussi à la faire cristalliser au moyen d'un jet de chlorure de méthyle; il a obtenu de cette façon des cristaux fondant à 9°75 (5).

(1) Liebig's Annalen: 327-14 et 340-208.

(2) GATTERMANN. Lieb. Ann.: 357-321.

(3) BAYER C. (1902), I, 1004.

(4) VAVON. Thèse de doctorat. Paris (1913).

(5) BOURDIOL. Diplôme d'études. Paris (1921).

Aldehyde Méta Oxy Benzoïque

Nous avons déjà dit que notre première idée était de comparer les trois méthoxy benzalacétones; mais, lorsque les premiers résultats obtenus dans l'hydrogénation de la double-liaison nous eurent montré que les différences entre les deux isomères ortho et para et la benzalacétone n'étaient pas appréciables, nous avons renoncé à préparer le dérivé méta dont le corps point de départ, l'aldéhyde méta oxy benzoïque, est assez difficile à obtenir.

Nos essais de préparation de l'aldéhyde méta oxy benzoïque étant basés sur une idée nouvelle, nous avons jugé utile d'en parler tout de même dans l'exposé de notre travail.

Cette aldéhyde avait déjà été préparée par quelques auteurs: F. Tiemann et R. Ludwig (1) l'ont obtenu en réduisant la méta nitro benzaldéhyde par le chlorure stanneux en solution chlorhydrique et diazotation de l'amine obtenue par le nitrite de soude. L'inconvénient est qu'il se forme une quantité notable de résines et que la fonction aldéhyde peut réagir sur la fonction amine pour donner une combinaison qui précipite quand on rend la solution alcaline: c'est l'anhydro méta amido benzaldéhyde (2). Pour obvier à ce deuxième inconvénient, S. Gabriel (3) élimine la fonction aldéhyde en opérant sur la méta nitro benzaloxime.

Dans le même ordre d'idées, nous avons pensé qu'en blo-

(1) TIEMANN et LUDWIG. *Ber.* XV, 2044.

(2) FARBWERKE. *D. R. P.*, 62950. Friedländer, III-61.

(3) S. GABRIEL. *Ber.* XVI (1997).

quant la fonction aldéhyde par l'anhydride acétique, nous pourrions améliorer les rendements.

Diacétate de méta nitro benzyldène :

On dissout 30 gr. d'aldéhyde méta nitro benzoïque dans un mélange de 25 gr. d'anhydride acétique pur et de 10 gr. d'acide acétique. En refroidissant avec de la glace, on ajoute 0,3 cc. d'acide sulfurique concentré, qui agit comme catalyseur.

Au bout de quatre heures, tout s'est pris en masse. On élimine l'excès d'anhydride et d'acide acétique par une série de lavages à l'eau et au carbonate de soude. Après essorage, on obtient une masse granuleuse que l'on sèche sous vide.

Pour la purifier, on la distille sous vide en recueillant la portion qui passe entre 190 et 200° sous 11 mm. Il passe ainsi 47 gr. d'une huile qui se prend lentement en masse. Par cristallisation dans l'alcool, il se sépare des cristaux transparents qui fondent à 66-67°. Rendement net : 42 gr., soit 84 %.

Propriétés. — Ce corps n'étant pas encore connu, nous avons déterminé quelques-unes de ses propriétés : le diacétate de méta nitro benzyldène cristallise en gros cristaux transparents, qui fondent à 66-67° et qui distillent à 196-197° sous 11 mm.

Solubilité :

Chloroforme : très soluble à froid ;

Benzine : soluble à chaud ; peu soluble à froid ;

Ether de pétrole : insoluble ;

Ether : peu soluble (22 %) ;

Acétate d'éthyle : assez soluble (94 %) ;

Alcool : soluble à chaud ; insoluble à froid.

Analyse. — 0,2579 gr. de substance ont donné 0,4973 gr. de CO_2 et 0,0979 gr. de H_2O .

	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{NO}^6$	Trouvé
C	52,17 %	52,59 %
H	4,35 %	4,30 %

Dosage d'azote:

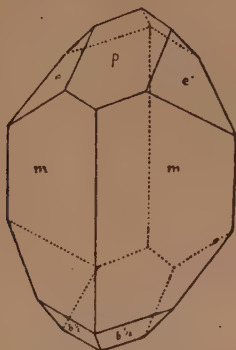
1° — 0,2840 gr. de substance ont donné 14,5 cc. d'azote;

2° — 0,2563 gr. de substance ont donné 13,0 cc. d'azote.

	Calculé	Trouvé	
N %	5,54	5,84	5,78

Etude cristallographique et optique (1). — Les cristaux sont volumineux, incolores et de dureté faible; ils appartiennent au système *monoclinique*.

Paramètres: $a:b:c = 0,8803:1:0,9569$ $\beta = 63^\circ 4'$.



Les faces les plus fréquentes sont: m (110), p (001), e' (011), $b \frac{1}{2}$ (111); le développement des faces du prisme est prépondérant et correspond à un clivage facile parallèlement à ces deux directions.

(1) Etude faite par MM. LONGCHAMBON et CHEVALLIER.

Les axes optiques sont dans le plan de symétrie; un des axes est presque exactement normal à la face p; la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques est dans l'angle obtus des axes cristallographiques a et c .

L'angle des axes optiques est de 70° et la dispersion des axes en fonction de la longueur d'onde est presque nulle. La

La biréfringence est considérable; les indices principaux pour la raie D ont pour valeur:

$$N_g = 1,635 \quad N_m = 1,576 \quad N_p = 1,457$$

Réduction du diacétate de méta nitro benzylidène. — Nous avons essayé de le réduire par l'hydrogène en présence de noir de platine. Après avoir fixé la quantité calculée d'hydrogène, nous avons tenté d'isoler, par distillation, l'amine formée, mais sans pouvoir y arriver. C'est pourquoi, dans un nouvel essai, nous avons diazoté directement le produit brut obtenu par hydrogénation.

Nous avons opéré sur 100 gr. de diacétate en solution dans 600 gr. d'acétate d'éthyle, en présence de 6 gr. de noir de platine. Les 29 litres d'hydrogène correspondant ont été fixés en 7 h. 30. Après avoir chassé l'acétate d'éthyle, nous avons dissout le résidu dans 160 gr. d'acide sulfurique au 1/5, puis, en refroidissant énergiquement, nous avons ajouté une solution concentrée de 28 gr. de nitrite de soude. Une fois le mélange revenu à la température ordinaire, nous l'avons chauffé légèrement au bain-marie jusqu'à commencement de dégagement d'azote, dégagement que nous avons facilité ensuite par agitation. Un fois le dégagement calmé, nous avons porté le mélange à l'ébullition pendant quelques instants pour achever la décomposition du diazo.

Après refroidissement, nous avons extrait à l'éther, lavé la

solution étherée à l'eau, au carbonate de soude et distillé, en recueillant la portion 160-170° sous 15 mm. Le distillat se solidifie par refroidissement.

Par cristallisation dans l'eau, nous avons obtenu des cristaux jaunâtres fondant à 99-101° que nous pensions être du diacétate de méta oxy benzyldène. Mais par cristallisation dans la ligroïne, nous avons obtenu des aiguilles blanches fondant à 104-105°, point de fusion de l'aldéhyde méta oxy benzoïque. Leur solution aqueuse donne une coloration violette avec le chlorure ferrique; enfin, l'analyse a donné pour ce corps la composition de l'aldéhyde méta oxy benzoïque et non celle de méta oxy benzyldène.

Analyse:

1° Corps jaunâtre: 0,2576 gr. de substance ont donné 0,6358 gr. de CO² et 0,1053 gr. de H²O.

2° Aiguilles blanches: 0,1957 gr de substance ont donné 0,4882 gr. de CO² et 0,0840 gr. de H²O.

	Calculé pour		Trouvé	
	Diacétate	Aldéhyde	1	2
C	58,93	68,85	67,30	68,04
H	5,37	4,92	4,54	4,77

On peut donc déduire de ces résultats que, pendant la diazotation, ou plutôt pendant la destruction du diazo, le diacétate se décompose sous l'action de l'acide sulfurique et de la chaleur. On obtient donc directement la méta oxy benzaldéhyde, mais, ici encore, les rendements sont mauvais (5 gr. d'aldéhyde en partant de 100 gr. de diacétate).

α et γ Benzal méthyléthylcétone

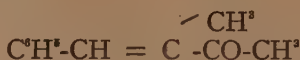
Ces deux corps ont été préparés d'après les méthodes données par Harriès et Hansmuller (1):

a) L' α benzalméthyléthylcétone s'obtient en faisant agir de la méthyléthylcétone sur de l'aldéhyde benzoïque en présence de soude;

b) La γ benzalméthyléthylcétone se prépare en faisant réagir les deux corps en présence d'acide chlorhydrique gazeux.

Il est intéressant de rappeler, à propos de ces deux corps, la polémique entre Harriès et Hansmuller d'une part et Lévinstein d'autre part.

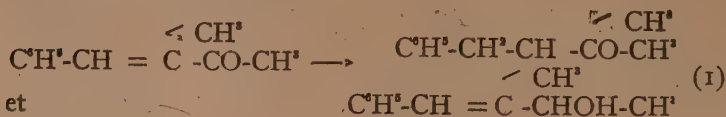
Lévinstein (2) prétendait, qu'en présence de soude, il se formait le corps:



qu'Harriès et Hansmuller appellent γ benzalméthyléthylcétone et qu'ils obtenaient en milieu acide.

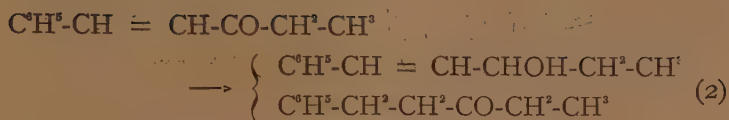
Lévinstein, qui n'a jamais obtenu le corps isomère en milieu acide, a donné la démonstration suivante pour prouver que le corps obtenu avait bien la formule précédente.

Par réduction, les deux benzal-méthyléthylcétone possibles peuvent conduire par fixation de deux atomes d'hydrogène aux dérivés suivants:



(1) HARRIÈS et HANSMULLER. Ber. XXX, 909.

(2) LÉVINSTEIN. Dissert. Inaug. Berlin: 29 janv. 1902.



Les produits de la réaction (1) doivent donner, par oxydation, à côté d'acides cycliques, de l'acide acétique, alors que ceux de la réaction (2) doivent donner de l'acide propionique. Or, la substance (F = 71°) que Lévinstein obtient par réduction par le zinc en poudre et l'acide acétique, donne de l'acide acétique quand on la chauffe pendant huit heures en tube scellé avec de l'acide azotique concentré, ce qui milite en faveur de la réaction (1).

Mais Harriès et Hansmuller font d'abord remarquer que, dans une telle oxydation, on peut obtenir de l'acide acétique en partant des corps de la réaction (2). Ils soutiennent ensuite que Lévinstein n'a jamais eu entre les mains des produits d'hydrogénation de l'une ou l'autre formule. En effet, la substance obtenue par Lévinstein dans la réduction par le zinc et l'acide acétique fond à 71° (il reconnaît d'ailleurs lui-même qu'elle est impure). Harriès et Hansmuller ont recommencé les expériences de Lévinstein et n'ont jamais pu obtenir ce corps fondant à 71°; en revanche, ils ont obtenu un corps cétonique, bimoléculaire fondant à 168-169°: la diphényloctane-dione de Harriès et Eschenbach (1). Il faut d'ailleurs remarquer qu'ils obtenaient ce corps comme résidu dans les autres méthodes de réduction.

Après avoir réfuté les arguments de Lévinstein, Harriès et Hansmuller exposent les résultats de leurs travaux:

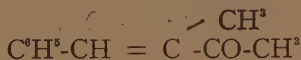
Ils obtiennent deux corps différents selon qu'ils agissent en milieu alcalin ou en milieu acide:

(1) HARRIÈS et ESCHENBACH. Ber. XXIX, 380.

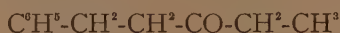
a) En milieu alcalin, c'est l' α benzal méthyléthylcétone qui se forme :



b) En milieu acide, c'est la γ benzal méthyléthylcétone :



Ils donnent en même temps une preuve que le corps obtenu en milieu alcalin a bien la formule indiquée plus haut. En effet, ils ont préparé la cétone saturée :



d'une part, par réduction de l' α benzal méthyléthylcétone au moyen de l'amalgame de sodium, et d'autre part, par distillation sèche des sels de calcium des acides hydrocinnamique et propionique, à parties égales. Les cétones obtenues par ces deux méthodes étaient absolument identiques, ce qui militait en faveur de la thèse de Harriès et Hansmuller.

Depuis ces travaux, on a d'ailleurs prouvé (1) que la formule donnée à la γ benzal méthyléthylcétone était également exacte, puisque, par oxydation à l'hypochlorite de soude, on peut passer de cette cétone à l'acide α méthyl cinnamique :



Propriétés. — Les deux cétones sont solides et fondent à la même température; leur température d'ébullition diffère légèrement :

130° sous 9-10 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ pour l' α benzal méthyléthylcétone;

124° sous 9-10 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ pour l' γ benzal méthyléthylcétone.

(1) D. R. D., 21162 (1882); EINHORN A. 243-368 (1888).

Semi-carbazones. — Les semi-carbazones de ces deux cétones n'avaient pas encore été préparées et nous avons cru bon de combler cette lacune.

1° α Benzal-méthyléthylcétone-semi-carbazone. — Elle cristallise en petits cristaux blancs qui fondent à 168°.

Dosage d'azote. — 0,1127 gr. de substance ont donné 19,9 cc. d'azote :

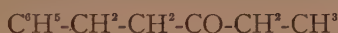
	Calculé pour $C^{12}H^{15}O^2N^2$	Trouvé
N	19,36 %	19,48 %

2° γ Benzal-méthyléthylcétone-semi-carbazone. — Cristaux blancs fondant à 205°.

Dosage d'azote. — 0,1041 gr. de substance ont donné 18,9 cc. d'azote.

	Calculé	Trouvé
N	19,36 %	19,80 %

α Benzyl Méthyléthylcétone :



Nous avons obtenu cette cétone en hydrogénant la cétone non saturée en présence de noir de platine. Voici, à titre d'exemple, la marche d'une opération : 80 gr de cétone dans 200 cc. d'éther, 8 gr. de platine.

Volume total fixé

500 cc. fixés en 1 min. 30 sec.....	500 cc.
500 — 1 — 30 —	1000 cc.
1000 — 3 — 15 —	2000 cc.
1000 — 4 — 30 —	3000 cc.

				Volumé total fixé
1000	—	5	—	4000 cc.
1000	—	5	30	5000 cc.
1000	—	6	—	6000 cc.
1500	—	9	30	7500 cc.
1500	—	11	30	9000 cc.
1000	—	7	—	10000 cc.
1000	—	8	30	11000 cc.
1000	—	13	—	12000 cc.
750	—	15	—	12750 cc.

L'α benzyl méthyléthylcétone est une huile d'odeur assez agréable, qui bout à 113-114° sous 9 mm.

γ Benzyl Méthyléthylcétone



Cette cétone a aussi été préparée par hydrogénation en présence de noir de platine. Nous avons opéré sur 40 gr. de cétone non saturée, dans 150 cc. d'éther, avec 4 gr. de platine.

500 cc. fixés en 2 min.	45 sec.	500 cc.
500	— 3 —	1000 cc.
1000	— 6 —	2000 cc.
1000	— 6 — 30 —	3000 cc.
1000	— 7 —	4000 cc.
1000	— 7 — 30 —	5000 cc.
1000	— 11 —	6000 cc.
500	— 7 —	6500 cc.

Cette cétone ne donne pas de combinaison bisulfite, ce qui rend sa purification assez difficile. Nous n'avons pu l'obtenir pure qu'après une douzaine de rectifications, ce qui diminue notablement le rendement.

C'est une huile d'odeur assez agréable, qui bout à $104-105^{\circ}$ sous 9 mm.

Semi-carbazone. — Elle n'avait pas encore été préparée : c'est un corps solide, blanc, qui fond à $114-115^{\circ}$.

Dosage d'azote. — 0,1040 gr. de substance ont donné 18,5 cc. d'azote.

Calculé pour $C^{12}H^{14}ON^3$	Trouvé
19,18 %	19,53 %

γ Anisal Méthyléthylcétone

La préparation de ce corps a été calquée sur celle de la γ benzal méthyléthylcétone : la condensation se fait en présence d'acide chlorhydrique gazeux.

Dans un ballon de 250 cc. environ, contenant 100 gr. d'aldéhyde anisique et 65 gr. de méthyléthylcétone anhydre, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à ce que le mélange soit saturé. Pendant toute la durée de l'opération, on refroidit le ballon avec un mélange réfrigérant. Cette précaution est très importante, car outre les résines qui peuvent se former quand on laisse la température s'élever, il peut arriver aussi que la méthyléthylcétone distille, car la condensation est très exothermique.

Une fois le mélange saturé, on abandonne pendant un ou deux jours. Généralement, tout se prend en masse au bout de quelques instants ; surtout si l'on prend la précaution de continuer à refroidir après avoir arrêté le courant d'acide chlorhydrique.

On extrait ensuite à l'éther ; on lave soigneusement à l'eau et on fractionne sous vide en recueillant la portion qui passe entre 160 et 165° sous 8-9 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$. Le distillat refroidi par de la glace se prend en masse. On purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique.

La γ anisal méthyléthylcétone cristallise en gros cristaux incolores, qui fondent à 32-33° et qui distillent à 162-163° sous 8-9 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Elle est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone.

Analyse. — 0,2695 gr. de substance ont donné 0,744 gr. de CO_2 et 0,1738 gr. de H_2O .

	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^3$	Trouvé
C	75,79 %	75,30 %
H	7,36 %	7,17 %

Semi-carbazone. — Cristaux blancs qui fondent à 209° après cristallisation dans l'alcool.

Dosage d'azote. — 0,1177 gr. de substance ont donné 18,8 cc. d'azote.

	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{17}\text{O}^3\text{N}^3$	Trouvé
N	17,0 %	17,37 %

γ Anisyl méthyléthylcétone

Nous l'avons préparée, en hydrogénant la γ anisal méthyléthylcétone en présence de noir de platine. Voici, à titre d'exemple, le détail d'une hydrogénation :

48 gr. de γ anisal méthyléthylcétone dissous dans 100 cc. d'éther, 5 gr. de platine.

				Volume total fixé
625 cc. fixés en 2 min.	—	—	—	625 cc.
500	—	1	30 sec.	1125 cc.
500	—	1	45 —	1625 cc.
500	—	2	30 —	2125 cc.
500	—	2	45 —	2625 cc.
500	—	3	—	3125 cc.
500	—	3	15 —	3625 cc.
1000	—	6	45 —	4625 cc.
1000	—	7	—	5625 cc.
500	—	8	—	6125 cc.
250	—	2	30	6375 cc.

Une fois l'hydrogénation terminée, nous avons filtré, chassé l'éther et distillé sous vide en recueillant la portion 152-160° sous 15 mm.

La γ anisyl méthyléthylcétone est une huile d'odeur assez agréable, qui bout à 155-156° sous 15 mm.

$$D_{20} = 1,0243 \qquad n_D^{19} = 1,5173$$

$$\text{Réfractoin spécifique } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{D} \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée: } 0,2913 \\ \text{Trouvée: } 0,2949 \end{array} \right.$$

Analyse. — 0,2194 gr. de substance ont donné 0,600 gr. de CO² et 0,1614 gr. de H²O.

	Calculé pour C ¹² H ¹⁰ O ²	Trouvé
C	75,0 %	74,62 %
	8,33 %	8,17 %

Semi-carbazone. — Petits cristaux blancs qui fondent à 140°.

Dosage d'azote. — 0,1116 gr. de substance ont donné 18,5 cc. d'azote.

	Calculé pour C ¹² H ¹⁰ O ² N ²	Trouvé
N	16,87 %	17,17 %

La γ anisal méthyléthylcétone et ses trois dérivés décrits ci-dessus n'avaient jamais été préparés.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'EMPÊCHEMENT STÉRIQUE

Les travaux de M. Bourdiol (1) sur l'anisalacétone et de M. Faillebin sur la pipéronalacétone (2) montraient que, contrairement à ce qui se passait pour la benzalacétone, il était difficile d'hydrogéner la fonction cétone de ces deux corps. En effet, M. Bourdiol n'est pas arrivé à fixer plus d'une molécule d'hydrogène sur l'anisalacétone, c'est-à-dire qu'il n'a pas pu toucher à la fonction cétone. Or, M. Vavon (3), avec la benzalacétone, est parvenu à fixer cinq molécules d'hydrogène, obtenant ainsi le cyclohexybutanol.

La théorie de l'empêchement stérique n'expliquait pas une telle différence, surtout pour l'anisalacétone, où le radical OCH^3 est en para. Nous avons voulu vérifier le fait et chercher en même temps l'influence de la position du radical OCH^3 dans le noyau.

Ce fut là l'idée directrice de nos recherches, qui ne devaient porter tout d'abord que sur la benzalacétone et ses dérivés méthoxylés en ortho et para, mais que les résultats obtenus nous ont fait ensuite étendre aux α et γ benzalméthyléthylcétones et à la γ anisal méthyléthylcétone.

(1) BOURDIOL. Diplôme d'études. Paris, 1920.

(2) FAILLEBIN. Diplômes d'études. Paris, 1920.

(3) G. VAVON. Thèse de doctorat. Paris, 1913.

Notre travail se divise en deux parties :

- 1° Etude de la double-liaison ;
- 2° Etude de la fonction cétone.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, nous ferons observer que M. Faillebin, poursuivant son étude sur la pipéronalacétone, est parvenu jusqu'à l'alcool correspondant (1) au moment où nous arrivions à fixer, sans difficulté apparente, cinq molécules d'hydrogène sur nos cinq cétones. Nous sommes donc arrivés à hydrogéner non seulement la fonction cétone, mais encore le noyau, obtenant ainsi les dérivés du cyclohexylbutanol.

Il est possible d'expliquer ces faits en nous servant des conclusions de M. Faillebin. En effet, M. Faillebin a hydrogéné la pipéronalacétone avec des échantillons de noir de platine préparés de différentes façons :

a) Avec du noir de platine préparé à partir de sels de platine absolument purs, il n'a pas pu obtenir d'alcool : la fonction cétone n'a pas été touchée.

b) Au contraire, avec ce même platine, auquel il a ajouté un peu de fer, la fonction cétone s'est hydrogénée sans trop de difficultés.

Or, le platine que nous avons employé n'avait pas été purifié spécialement et contenait des traces de fer.

(1) FAILLEBIN. Comptes rendus, t. 175, p. 1077.

ÉTUDE DE LA DOUBLE LIAISON au point de vue de l'hydrogénation en présence de noir de platine

Dans le cas de l'hydrogénation de la double-liaison, l'empêchement stérique ne peut se manifester que par une diminution de la vitesse d'hydrogénation. L'étude se ramenait donc à mesurer cette vitesse.

Le procédé le plus simple consisterait à faire des lectures directes du volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps, ce qui donnerait la vitesse globale. Mais M. Vavon (1) a montré que ce procédé présente deux inconvénients d'ordre différent :

1° La vitesse d'hydrogénation varie dans de grandes proportions sous l'influence de traces de certaines impuretés qui empoisonnent le catalyseur et qui échappent à tout contrôle

2° Si nous considérons le mécanisme de l'hydrogénation, on peut envisager trois phases dans la réaction au moment de sa marche normale :

a) Approvisionnement en hydrogène du laboratoire de catalyse ;

b) Le corps à hydrogéner atteint le catalyseur et réagit sur l'hydrogène : réaction d'hydrogénation ;

c) Le corps formé quitte le catalyseur et se diffuse dans la masse du solvant.

(1) G. VAVON. C. R. : 173-360 et 176-989.

La première phase a une très grande importance : en effet, la réaction d'hydrogénation ne peut se produire que si le laboratoire est approvisionné en hydrogène. Si cet approvisionnement se fait lentement, il peut arriver que la vitesse d'approvisionnement domine le phénomène et cela arrive surtout quand la vitesse propre de la réaction d'hydrogénation est rapide. A ce cas se rattachent les hydrogénations pour lesquelles la vitesse est constante, du début à la fin de l'expérience et, par suite, indépendante de la concentration. La vitesse globale mesurée est la vitesse de dissolution et de diffusion de l'hydrogène.

La troisième phase peut aussi jouer un rôle capital dans la vitesse globale de réaction. M. Vavon (1) l'a prouvé en hydrogénant un mélange d'acide maléïque et de pinène. Pour un tel mélange, la deuxième phase (réaction d'hydrogénation) est beaucoup plus rapide pour l'acide maléïque que pour le pinène : l'acide s'hydrogène le premier. (M. Vavon suivait l'hydrogénation par la mesure du pouvoir rotatoire.) Par contre, la troisième phase (évacuation des produits formés) est lente pour l'acide maléïque : le catalyseur reste entouré d'acide succinique. Le solvant n'est plus le même et la réaction ralentit. Puis, l'acide maléïque disparaît par hydrogénation ; l'acide succinique en fait autant par diffusion et il se trouve remplacé par de l'acétate d'éthyle ou du pinane, milieux plus favorables à la catalyse : la vitesse globale de la réaction peut alors augmenter.

Il fallait donc éviter ces causes d'erreur et rendre toutes les expériences comparables. C'est pourquoi nous avons pensé à hydrogéner les cétones non saturées en présence d'un corps

(1) G. VAVON. C. R., 173-360.

témoin capable de fixer de l'hydrogène en même temps qu'elles, de façon à ce qu'il y ait partage de l'hydrogène entre les deux corps en présence. Si, pour une raison quelconque, le platine devenait moins actif, son activité était diminuée également pour la cétone et pour le corps témoin et la perturbation due à cette diminution se trouvait amoindrie de ce fait.

Cette façon d'opérer permet de voir s'il y a empêchement stérique: en effet, comme nous l'avons déjà dit plus haut, l'empêchement se manifeste par une diminution de la vitesse d'hydrogénation. Cette fois, nous ne considérerons qu'une vitesse relative:

Soient, par exemple, à comparer trois corps A, B, C. Nous les hydrogénons en présence d'un corps témoin, molécule à molécule; mais nous ne fixons que la moitié de la quantité d'hydrogène correspondant à ces deux corps. Par une méthode de dosage quelconque, nous déterminons de quelle façon s'est fait le partage de l'hydrogène entre le corps témoin et chacun des corps A, B, C. Si A, B, C ont fixé respectivement les volumes a , b , c , les nombres a , b , c , nous permettent de repérer la facilité d'hydrogénation des corps A, B, C.

Une fois le principe établi, il fallait trouver un corps témoin qui remplit les conditions énumérées plus haut et surtout une méthode de dosage permettant de suivre son hydrogénation, à défaut de celle des cétones non saturées. MM. Vavon et Husson (1) avaient résolu le problème en choisissant comme étalon l' α pinène dont ils pouvaient suivre l'hydrogénation au polarimètre, l'hydrure formé ayant un pouvoir rotatoire environ moitié moindre de celui du pinène point de départ.

Un essai préalable nous ayant montré que l' α pinène pou-

(1) VAVON et HUSSON. C. R., 176-989.

vait aussi servir dans notre cas, nous l'avons employé pour comparer nos cétones non saturées entre elles.

Mais il y a un phénomène qui pouvait apporter une perturbation dans la précision de notre étude : la fonction cétone et le noyau peuvent, comme nous l'avons déjà dit, s'hydrogéner. Leur hydrogénation n'allait-elle pas se faire en même temps que celle de la double-liaison ? Nous pouvons dire que cette crainte était illusoire. M. Vavon (1) a d'ailleurs montré que la transformation des cétones éthyléniques en alcools correspondants par fixation d'hydrogène en présence de noir de platine se fait assez nettement en deux temps :

- a) Hydrogénation de la double-liaison ;
- b) Hydrogénation de la fonction cétone.

Mode opératoire. — On dissout, dans de l'alcool purifié spécialement pour catalyse (voir plus loin), 6 centièmes de molécule d' α pinène et 6 centièmes de molécule de cétone, de façon à avoir finalement un volume de 150 cc. que l'on hydrogène en présence de 1 gr. de noir de platine. Mais il y a quelques précautions à prendre :

1° L'alcool employé doit être de l'alcool purifié par distillation et ensuite agité pendant un certain temps avec du noir de platine, de façon à le désempoisonner complètement, ainsi que l'ont montré les expériences de MM. Vavon et Husson (2).

2° Le platine employé pouvant avoir une activité différente, il importe, pour rendre toutes les expériences comparables, de se servir de quantités de platine identiques et prélevées sur un même échantillon.

(1) G. VAVON. Thèse de doctorat. Paris, 1913.

(2) VAVON et HUSSON. C. R., 176-989.

Après avoir fixé 500 cc. (volume correspondant à deux molécules), on prélève 10 cc. de la solution. Pour cela, on fait plonger dans le liquide le tube de verre qui traverse le bouchon de la fiole conique tubulée qui sert à l'hydrogénation et on retire le bouchon de caoutchouc qui ferme le tube de verre. Si l'on prend la précaution de laisser la fiole conique en communication avec le flacon-réservoir d'hydrogène, une pression subsiste dans la fiole conique, qui fait remonter le liquide dans le tube. Il ne reste plus alors qu'à prélever les 10 cc. avec une pipette assez fine pour pénétrer dans le tube. On interrompt ensuite la communication entre la fiole conique et le flacon-réservoir, on fait tomber le liquide qui se trouve dans le tube et on referme celui-ci de façon à pouvoir reprendre l'hydrogénation. On fait un prélèvement chaque fois que l'on a fixé deux centièmes de molécule d'hydrogène. Il ne faut pas oublier, dans le calcul de l'hydrogène à fixer, de tenir compte du volume de solution enlevé à chaque prélèvement. Lorsque le platine s'est bien déposé, on verse les prélèvements dans des tubes de 10 cc. de longueur et on les examine au polarimètre.

Pour avoir la rotation initiale de l' α pinène, on en dissout un centième de molécule dans 25 cc. d'alcool et on examine cette solution au polarimètre dans les mêmes conditions que précédemment.

D'un autre côté, on hydrogène une solution de 1 centième de molécule d' α pinène dans 25 cc. d'alcool, de façon à pouvoir mesurer le pouvoir rotatoire de l'hydrure de pinène ainsi obtenu.

Pour calculer la quantité de pinène hydrogéné, il suffit de se reporter aux expériences de M. Kleiner (1), qui a démontré que la diminution du pouvoir rotatoire de l' α pinène était proportionnelle à la quantité d'hydrogène fixée.

Toutes les mesures polarimétriques ont été faites avec la raie jaune du mercure.

1° Benzalacétone

	Vol. fixé	Vol. corrigé	Pinène hydrog.
Pinène témoin			2° 52'
Prélèvement 1	500 cc.	500 cc.	2° 52'
— 2	466 cc.	500 cc.	2° 52'
— 3	433 cc.	500 cc.	2° 50' 1,4 %* (2)
— 4	400 cc.	500 cc.	2° 42'
— 5	366 cc.	500 cc.	2° 14'
— 6	333 cc.	500 cc.	1° 42'
— 7	300 cc.	500 cc.	1° 04'
Hydrure			1° 04'

2° Ortho méthoxy benzalacétone

	Vol. fixé	Vol. corrigé	Pinène hydrog.
Pinène témoin			2° 54'
Prélèvement 1	500 cc.	500 cc.	2° 54'
— 2	466 cc.	500 cc.	2° 52'
— 3	433 cc.	500 cc.	2° 48' 4 %*
— 4	400 cc.	500 cc.	2° 36'
— 5	366 cc.	500 cc.	2° 10'
— 6	333 cc.	500 cc.	1° 36'
— 7	210 cc.	350 cc.	1° 06'

(1) KLEINER. Thèse de doctorat. Nancy, 1923.

(2) Les chiffres accompagnés d'un astérique correspondent à la fixation de 1 mol. d'hydrogène.

3° *Anisalacétone*

	Vol. fixé	Vol. corrigé	Pinène hydrog
Pinène témoin			2°54'
Prélèvement 1	500 cc.	500 cc.	2°54'
— 2	466 cc.	500 cc.	2°54'
— 3	433 cc.	500 cc.	2°48' 4 %*
— 4	400 cc.	500 cc.	2°42'
— 5	366 cc.	500 cc.	2°20'
— 6	333 cc.	500 cc.	1°46'
— 7	300 cc.	500 cc.	1°06'

4° α *Benzal méthyléthylcétone*

	Vol. fixé	Vol. corrigé	Pinène hydrog
Pinène témoin			2°54'
Prélèvement 1	500 cc.	500 cc.	2°54'
— 2	466 cc.	500 cc.	2°54'
— 3	433 cc.	500 cc.	2°48' 4 %*
— 4	400 cc.	500 cc.	2°40'
— 5	366 cc.	500 cc.	2°04'
— 6	190 cc.	285 cc.	1°46'

5° γ *Benzal méthyléthylcétone*

	Vol. fixé	Vol. corrigé	Pinène hydrog
Pinène témoin			2°54'
Prélèvement 1	500 cc.	500 cc.	2°44' 6,9 %
— 2	466 cc.	500 cc.	2°28' 17,9 %
— 3	433 cc.	500 cc.	2°22' 22,0 %*
— 4	400 cc.	500 cc.	2°10'
— 5	366 cc.	500 cc.	1°58'
— 6	333 cc.	500 cc.	1°30'
— 7	300 cc.	500 cc.	1°06'

6° γ Anisal méthyléthylcétone

		Vol. fixé.	Vol. corrigé		Pinène hydrog.
Pinène témoin				2°54'	
Prélèvement 1		500 cc.	500 cc.	2°40'	9,6 %.
— 2		466 cc.	500 cc.	2°24'	20,6 %.
— 3		433 cc.	500 cc.	2°16'	26,0 %*
— 4		400 cc.	500 cc.	2°02'	
— 5		366 cc.	500 cc.	1°50'	
— 6		333 cc.	500 cc.	1°34'	
— 7		300 cc.	500 cc.	1°10'	

D'après ces résultats, on peut donc conclure que l'hydrogénation en présence d' α pinène permet de séparer ces cétones en deux groupes :

Premier groupe:

Benzalacétone ;
 Ortho méthoxy benzalacétone ;
 Anisalacétone ;
 α . Benzal méthyléthylcétone.

Deuxième groupe:

γ Benzal méthyléthylcétone ;
 γ Anisal méthyléthylcétone.

L'empêchement stérique ne se manifeste donc que pour les cétones du second groupe c'est-à-dire pour celles qui ont un groupe « méthyle » au voisinage immédiat de la double liaison.

Pour le premier groupe, on ne peut pas affirmer qu'il n'y a pas de différence entre les quatre cétones. Ces différences

ne peuvent pas se manifester en présence d' α pinène, car la vitesse propre d'hydrogénation de ce corps est beaucoup plus faible que celle de la double-liaison de ces cétones. Elles existent sans doute et il serait peut-être possible de les déceler en remplaçant l' α pinène par un autre corps plus facile à hydrogéner.

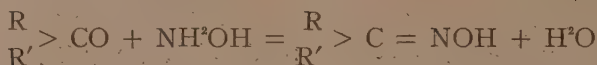
Remarque. — On pouvait se demander si, en présence de noir de platine, l'hydrure de pinène formé ne cédait pas à son tour de l'hydrogène à la cétone non saturée ou inversement. Dans ce cas, les mesures faites n'auraient plus eu de sens, puisqu'elles avaient lieu environ 15 à 20 heures après les prélèvements. Pour nous en rendre compte, après une première mesure du pouvoir rotatoire, nous avons abandonné à eux-mêmes, pendant sept jours, les prélèvements de la série 5 (γ benzal méthyléthylcétone). Au bout de cette période, les rotations des prélèvements 3 et 5 étaient encore respectivement $2^{\circ}22'$ et $1^{\circ}58'$, c'est-à-dire n'avaient pas varié.

ÉTUDE DE LA FONCTION CÉTONE

Après avoir étudié l'empêchement stérique dans la double-liaison, il nous restait à étudier son action vis-à-vis de la fonction cétone. Nous pouvions pour cela utiliser les divers corps qui peuvent réagir sur la fonction cétone : bisulfite de soude, semi-carbazide, phénylhydrazine, hydroxylamine, hydrogène. Notre choix s'est porté sur ces deux derniers, dont on peut suivre assez facilement l'action, soit directement, soit indirectement.

I. - Action de l'Hydroxylamine

L'Hydroxylamine réagit sur les cétones pour donner des oximes d'après l'équation :



mais ces oximes se forment avec une vitesse différente selon la cétone sur laquelle on fait agir l'hydroxylamine et aussi, comme nous le verrons plus loin, selon que l'on emploie l'hydroxylamine sous forme de sel ou à l'état libre.

Pétrenko-Kristchenko et S. Lordkipanidze (1) avaient déjà étudié cette réaction sur quelques cétones grasses et aromatiques et ils avaient observé que :

1° Les radicaux diminuent d'autant plus fortement la vitesse de réaction qu'ils se trouvent plus près de la fonction donnée, suivant d'ailleurs en cela la règle générale de la théorie de l'empêchement stérique.

(1) BER. XXXIV, p. 1702 et suivantes.

2° Que la capacité de réaction des cétones cycliques est beaucoup plus élevée que celle des cétones grasses correspondantes.

Nous avons repris les expériences de Petrenko-Kristchenko et Lordkipanidze, mais, au lieu d'observer seulement la quantité d'oxime formée au bout d'une heure, nous avons fait des prélèvements de façon à avoir l'allure générale du phénomène pour chacune des cétones.

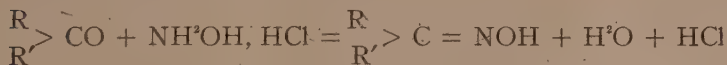
De plus, nous avons employé l'hydroxylamine sous deux formes: d'abord sous forme de sel, à l'état de chlorhydrate, et ensuite, à l'état libre. Si l'allure est restée à peu près identique dans les deux cas, il n'en a pas été de même pour la limite de la réaction, ainsi que nous le verrons plus loin.

A. ACTION DU CHLORHYDRATE D'HYDROXYLAMINE

Le principe de la méthode repose sur un procédé de dosage de l'hydroxylamine indiqué par Petrenko-Krestchenko

L'hydroxylamine n'a pas d'action sur la phénol-phtaléine et son chlorhydrate est acide vis-à-vis de cet indicateur: cette propriété permet de doser l'hydroxylamine dans ses sels par simple titrage acidimétrique.

En présence d'hélianthine, au contraire, les sels d'hydroxylamine sont neutres. Comme, dans l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur une cétone ou une aldéhyde, il y a mise en liberté d'acide chlorhydrique,



on peut doser cet acide chlorhydrique en présence d'hélianthine et cet acide chlorhydrique correspond exactement, molécule à molécule, à l'hydroxylamine qui a réagi, et par consé-

quent à l'oxime formée. En faisant des prélèvements, on pourra suivre facilement la marche de la réaction, et, par suite, connaître la vitesse avec laquelle elle se fait.

Mode opératoire. — On prépare d'abord une solution hydroalcoolique (eau, 4 parties, alcool, 1 partie) de chlorhydrate d'hydroxylamine, qui servira à faire les essais avec toutes les cétones. On dissout ensuite 2 centièmes de molécule de cétone dans de l'alcool et, après avoir refroidi tous les liquides dans de la glace, on mélange les solutions de cétone et d'hydroxylamine, molécule à molécule, et on complète à 150 cc., par de l'alcool également refroidi.

Pour nos essais, la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine était telle qu'en définitive, sur les 150 cc. du volume total, il y avait 43 cc. d'eau.

Après avoir fait le mélange, on abandonne dans de la glace. On fait ensuite des prélèvements de 10 ou 20 cc. que l'on verse dans des fioles coniques contenant un peu de glace pilée. Celle-ci, en présence d'alcool, abaisse la température à — 5 ou — 6°, ce qui ralentit la vitesse de réaction qui, malgré cela, reste encore assez considérable, surtout dans les prélèvements du début, pour rendre le titrage assez difficile: en effet, la réaction continue pendant le titrage même et l'on a à peine le temps de voir la liqueur virer au jaune qu'elle est déjà redevenue rouge sous l'action de l'acide chlorhydrique qui continue à être mis en liberté. Cet inconvénient diminue au fur et à mesure des prélèvements, puisque la concentration et par suite la vitesse de réaction diminuent elles-mêmes.

L'acide chlorhydrique mis en liberté est titré avec une solution de soude N/10, en présence de méthylorange. Voici les résultats obtenus dans une série d'essais: (prélèvements

de 20 cc.; la quantité théorique de soude pour la réaction supposée totale était de 26,70 cc.).

1° *Benzylacétone*

		Temps	Vol. de soude	Oxime formée
Prélèvement	1	0 h. 05	9,3 cc.	34,8 %
—	2	0 h. 10	12,2 cc.	45,7 %
—	3	1 h.	17,0 cc.	63,7 %
—	4	3 h. 30	22,3 cc.	83,5 %
—	5	25 h.	23,2 cc.	86,9 %
—	6	46 h.	23,2 cc.	86,9 %

2° *Anisylacétone*

		Temps	Vol. de soude	Oxime formée
Prélèvement	1	0 h. 05	9,4 cc.	35,2 %
—	2	0 h. 10	11,6 cc.	43,5 %
—	3	1 h.	15,3 cc.	57,3 %
—	4	3 h. 30	21,1 cc.	79,5 %
—	5	25 h.	22,6 cc.	84,7 %
—	6	46 h.	22,7 cc.	84,9 %

3° *Ortho métoxy benzylacétone*

		Temps	Vol. de soude	Oxime formée
Prélèvement	1	0 h. 05	8,0 cc.	30,0 %
—	2	0 h. 10	9,9 cc.	37,1 %
—	3	1 h.	12,9 cc.	48,5 %
—	4	3 h. 30	20,5 cc.	76,8 %
—	5	25 h.	22,4 cc.	83,9 %
—	6	46 h.	22,4 cc.	83,9 %

4° α Benzyl méthyléthylcétone

		Temps	Vol. de soude	Oxime formée
Prélèvement	1	0 h. 10	7,15 cc.	26,8 %
—	2	0 h. 20	9,25 cc.	34,7 %
—	3	0 h. 30	10,15 cc.	39,8 %
—	4	1 h.	13,0 cc.	48,7 %
—	5	2 h.	15,55 cc.	58,3 %
—	6	2 h. 30	16,3 cc.	61,1 %
—	7	5 h.	17,85 cc.	66,9 %
—	8	6 h.	18,25 cc.	68,4 %
—	9	7 h. 30	18,5 cc.	69,3 %
—	10	8 h. 30	18,7 cc.	70,1 %
—	11	25 h.	19,4 cc.	72,7 %
—	12	46 h.	19,4 cc.	72,7 %

5° γ Benzyl méthyléthylcétone

		Temps	Vol. de soude	Oxime formée
Prélèvement	1	0 h. 10	6,95 cc.	26,0 %
—	2	0 h. 20	9,05 cc.	34,0 %
—	3	0 h. 30	10,5 cc.	39,3 %
—	4	1 h.	12,9 cc.	48,3 %
—	5	2 h.	15,75 cc.	59,0 %
—	6	2 h. 30	16,6 cc.	62,2 %
—	7	5 h.	18,9 cc.	70,8 %
—	8	6 h.	20,35 cc.	76,3 %
—	9	7 h. 30	20,9 cc.	78,3 %
—	10	8 h. 30	21,85 cc.	81,9 %
—	11	25 h.	22,25 cc.	83,4 %
—	12	46 h.	22,25 cc.	83,4 %

Quelles conclusions tirer de ces résultats? A première vue,

nous pouvons classer ces cétones en deux groupes, comme lors de l'étude de la double-liaison :

Premier groupe:

Benzylacétone;
Ortho méthoxy benzylacétone;
Anisylacétone.

Deuxième groupe:

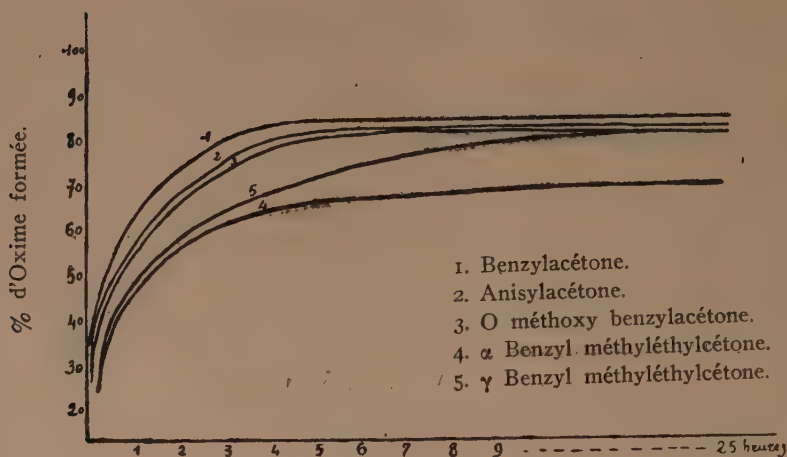
α Benzyl méthyléthylcétone;
 γ Benzyl méthyléthylcétone.

Mais il y a plusieurs remarques à faire :

a) Les cétones du premier groupe peuvent être classées entre elles, tandis que lors de l'hydrogénation des cétones non saturées en présence d' α pinène, la méthode n'était pas assez sensible pour permettre ce classement. Les résultats obtenus avec le chlorhydrate d'hydroxylamine nous montrent que la benzylacétone réagit nettement plus vite et c'est d'ailleurs ce à quoi l'on pouvait s'attendre d'après les règles de l'empêchement stérique. Après la benzylacétone viendrait l'anisylacétone et enfin l'ortho méthoxy benzylacétone.

b) Dans l'étude de la double-liaison, nous avons vu que l' α benzal méthyléthylcétone se classait dans le premier groupe. Ici, au contraire, la cétone saturée se range dans le deuxième groupe et l'empêchement stérique est à peu près du même ordre que celui qui se produit pour la γ benzyl méthyléthylcétone, au moins pour le début de la réaction. Pour la fin de la réaction, il ne faut pas oublier que, celle-ci étant limitée, la vitesse diminue progressivement au fur et à mesure que l'on approche de la limite. Or, celle-ci est beaucoup plus basse

pour l' α benzyl méthyléthylcétone que pour la γ benzyl méthyléthylcétone et cette particularité peut servir à expliquer que la vitesse de réaction de l' α benzyl, d'abord plus rapide que celle de la γ benzyl, diminue progressivement pour lui devenir inférieure, ainsi qu'on le voit clairement sur la courbe ci-contre.



Remarque. — Notons que la limite n'a rien à voir avec l'empêchement stérique, puisque les deux réactions inverses, dont dépend la limite, sont influencées l'une et l'autre. Mais dans l'étude de l'empêchement stérique, il faut tenir compte de cette limite et bien des auteurs, faute d'avoir fait cette remarque, ont parfois comparé des résultats obtenus au bout de temps assez longs et donnant des valeurs voisines de la limite, valeurs qui n'avaient aucun rapport avec la vitesse de la réaction elle-même.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

	O méthoxy				
	Benzylacét.	benzyl	Anisylacét. α	Benzyl. γ	Benzyl.
0 h. 05	34,8	30,0	35,2		
0 h. 10	45,7	37,1	43,5	26,8	26,0
0 h. 20	—	—	—	34,7	34,0
0 h. 30	—	—	—	39,8	39,3
1 h.	63,7	56,2	57,3	48,7	48,3
2 h.	—	—	—	58,3	59,0
2 h. 30	—	—	—	61,1	62,2
3 h. 30	83,5	76,8	79,5	—	—
5 h.	—	—	—	66,9	70,8
6 h.	—	—	—	68,4	76,3
7 h. 30	—	—	—	69,3	78,3
8 h. 30	—	—	—	70,1	81,9
25 h.	86,9	83,9	84,7	72,7	83,4
46 h.	86,9	83,9	84,9	72,7	83,4

Étude de l'équilibre

Ces résultats nous montrent aussi que, pour toutes ces cétones, la réaction est limitée. Nous avons essayé de repousser cette limite. Pour cela, au lieu d'opérer à 0°, nous avons laissé la température s'élever à la température de la salle et, au bout de 25 heures, nous avons obtenu les résultats suivants :

Benzylacétone	84,7	au lieu de	86,9
O méthoxy benzylacétone.....	80,5	—	83,9
Anisylacétone	81,7	—	84,9

Au lieu d'augmenter, la limite avait au contraire diminué. Pour avoir une confirmation de ces chiffres, nous avons chauffé à 50°, pendant 75 minutes, les solutions pour lesquelles deux dosages successifs venaient de donner les mêmes

résultats. Cette fois encore, la limite a baissé et d'une façon beaucoup plus considérable, comme le prouvent les chiffres suivants :

Benzylacétone	83,9	au lieu de 86,9
O méthoxy benzylacétone.....	67,8	— 83,9
Anisylacétone	71,9	— 84,9
α Benzyl méthyléthylcétone.....	55,8	— 72,7
γ Benzyl méthyléthylcétone.....	68,9	— 83,4

Ceci revient à dire que la vitesse de la réaction inverse augmente plus vite avec la température que celle de la réaction directe.

Ainsi donc, la réaction est limitée. Par conséquent, en faisant l'opération inverse, c'est-à-dire en faisant réagir de l'acide chlorhydrique sur l'oxime de l'une de ces cétones, dans les mêmes conditions de concentration que précédemment, on devrait trouver une quantité d'oxime décomposée telle que son pourcentage, ajouté au pourcentage de l'oxime formée dans la réaction directe, donne 100 %.

Nous avons fait cette expérience sur la benzylacétone oxime, en opérant dans des conditions aussi identiques que possible et nous avons obtenu les résultats suivants :

Temps	Oxime décomposée %
0 h. 15	0,0
0 h. 30	3,1
1 h.	4,7
3 h. 45	8,7
7 h.	12,3
24 h.	12,6
53 h.	12,6

Comme, précédemment, nous avons trouvé 86,92 % pour la réaction directe, nous avons donc un total de :

$$86,92 + 12,6 = 99,52$$

Nous pouvons donc dire que cette réaction est une réaction limitée et que la limite s'abaisse par élévation de température

B. ACTION DE L'HYDROXYLAMINE LIBRE

Cette seconde partie est plus intéressante que la précédente, parce que, en présence d'hydroxylamine libre, la réaction n'est plus limitée et que l'on peut alors la suivre jusqu'au bout.

Le principe du dosage n'est plus le même que dans le cas du chlorhydrate, car il n'y a plus d'acide chlorhydrique mis en liberté. Ce qu'il faut doser ici, c'est l'hydroxylamine, qui n'a pas encore réagi. En effet, quand on mélange une solution d'hydroxylamine avec une cétone, ce mélange est alcalin au méthylorange et cette alcalinité disparaît au fur et à mesure que la réaction se poursuit. Ici encore, on peut la suivre très facilement en faisant des prélèvements suivis de titrages avec de l'acide chlorhydrique N/10 en présence de méthylorange

Mode opératoire. — On commence par faire une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine que l'on neutralise exactement à la soude en présence de phénolphtaléine.

D'autre part, on pèse 2 centièmes de molécule de cétone et on les dissout dans un peu d'alcool. On refroidit les deux solutions à 0° et on les mélange en proportions équimoléculaires ; on complète à 150 cc. par de l'alcool et on fait des prélèvements comme précédemment.

Dans notre série d'expériences, nous avons employé une solution d'hydroxylamine de concentration telle que nous avions encore 43 cc. d'eau dans les 150 cc. du volume total.

Nous avons fait ici des prélèvements de 10 cc. ; la quantité d'acide chlorhydrique correspondant à l'hydroxylamine en réaction était de 10,73 cc. Voici les résultats obtenus :

1° Benzylacétone

Temps	Volume d'HCl ajouté	Hydroxylamine en excès	Oxime formée
0 h. 05	8,6 cc.	80,1 %	19,9 %
0 h. 10	7,8 cc.	72,7 %	27,3 %
0 h. 20	6,8 cc.	63,4 %	36,6 %
0 h. 40	5,3 cc.	49,4 %	50,6 %
1 h.	4,1 cc.	38,2 %	61,8 %
1 h. 30	2,8 cc.	26,1 %	73,9 %
2 h.	2,0 cc.	18,6 %	81,4 %
2 h. 20	1,6 cc.	14,9 %	85,1 %
3 h. 20	1,0 cc.	9,3 %	90,7 %
3 h. 50	0,75 cc.	7,0 %	93,0 %
4 h. 20	0,65 cc.	6,1 %	93,9 %
5 h. 20	0,5 cc.	4,7 %	95,3 %
7 h. 20	0,3 cc.	2,8 %	97,2 %
24 h.	0,2 cc.	1,2 %	98,8 %
48 h.	0,1 cc.	0,9 %	99,1 %

2° Ortho méthoxy benzylacétone

Temps	Volume d'HCl ajouté	Hydroxylamine en excès	Oxime formée
0 h. 05	8,75 cc.	81,5 %	18,5 %
0 h. 10	8,2 cc.	76,4 %	23,6 %
0 h. 20	7,55 cc.	70,4 %	29,6 %
0 h. 40	6,4 cc.	59,6 %	40,4 %
1 h.	5,7 cc.	53,1 %	46,9 %

Temps	Volume d'HCl ajouté	Hydroxylamine en excès	Oxime formée
1 h. 30	4,7 cc.	43,8 %	56,2 %
2 h.	3,6 cc.	33,5 %	66,5 %
4 h.	2,35 cc.	21,9 %	78,1 %
6 h.	1,7 cc.	15,8 %	84,2 %
9 h.	1,2 cc.	11,4 %	88,6 %
24 h.	0,45 cc.	4,2 %	95,8 %
31 h.	0,3 cc.	2,8 %	97,2 %
48 h.	0,25 cc.	2,3 %	97,7 %
8 jours	0,075 cc.	0,7 %	99,3 %

3° Anisylacétone

Temps	Volume d'HCl ajouté	Hydroxylamine en excès	Oxime formée
0 h. 05	8,75 cc.	81,5 %	18,5 %
0 h. 10	8,2 cc.	76,4 %	23,6 %
0 h. 20	7,7 cc.	71,7 %	28,3 %
0 h. 40	6,3 cc.	58,7 %	41,3 %
1 h.	5,55 cc.	51,7 %	48,3 %
1 h. 30	4,6 cc.	42,9 %	57,1 %
2 h.	3,7 cc.	34,5 %	65,5 %
4 h.	2,25 cc.	21,0 %	79,0 %
6 h.	1,55 cc.	14,4 %	85,6 %
9 h.	1,3 cc.	12,1 %	87,9 %
24 h.	0,4 cc.	4,1 %	95,9 %
31 h.	0,25 cc.	2,3 %	97,7 %
48 h.	0,2 cc.	1,2 %	98,8 %
8 jours	0,1 cc.	0,9 %	99,1 %

4° α Benzyl méthyléthylcétone

Temps	Volume d'HCl ajouté	Hydroxylamine en excès	Oxime formée
0 h. 05	10,2 cc.	95,1 %	4,9 %
0 h. 10	9,8 cc.	91,3 %	8,7 %
0 h. 20	9,65 cc.	89,9 %	10,1 %
0 h. 40	9,25 cc.	86,2 %	13,8 %
1 h.	8,9 cc.	82,9 %	17,1 %
1 h. 30	8,3 cc.	77,3 %	22,7 %
2 h. 20	7,3 cc.	68,0 %	32,0 %
4 h. 30	6,0 cc.	55,9 %	44,1 %
6 h.	5,1 cc.	47,5 %	52,5 %
9 h.	3,9 cc.	36,3 %	63,7 %
24 h.	1,9 cc.	17,7 %	82,3 %
48 h.	1,15 cc.	10,7 %	89,3 %
72 h.	0,8 cc.	7,4 %	92,6 %
96 h.	0,6 cc.	5,6 %	94,4 %
8 jours	0,2 cc.	1,2 %	98,8 %

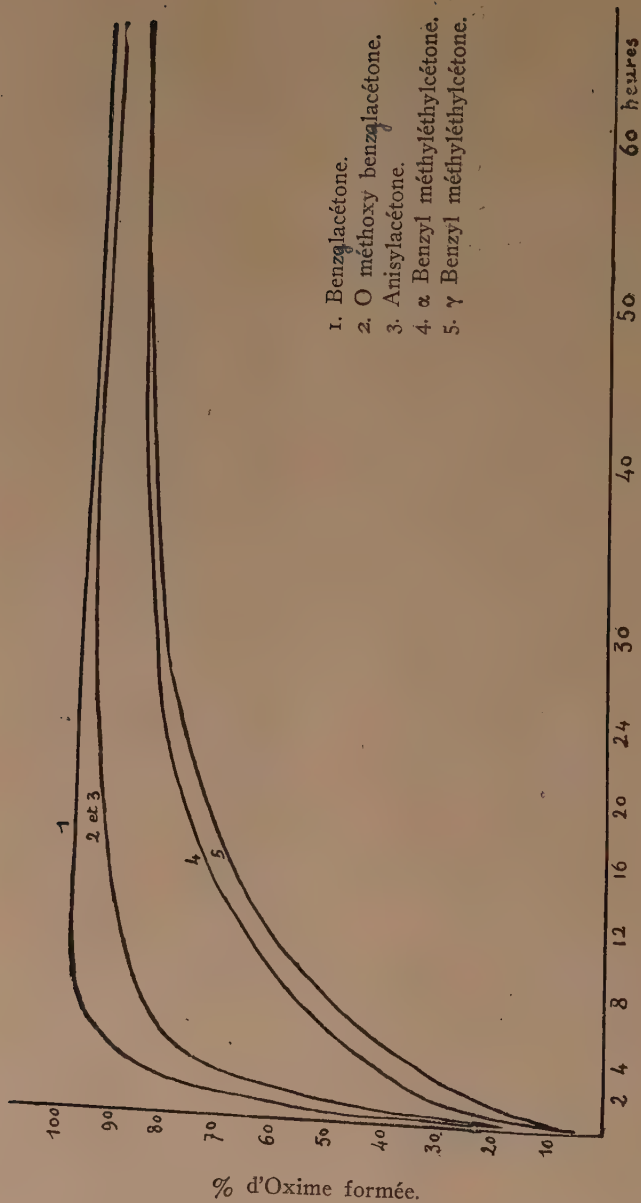
5° γ Benzyl méthyléthylcétone

0 h. 05	10,2 cc.	95,1 %	4,9 %
0 h. 10	9,7 cc.	90,4 %	9,6 %
0 h. 20	9,6 cc.	89,5 %	10,5 %
0 h. 40	9,3 cc.	86,7 %	13,3 %
1 h.	9,05 cc.	84,3 %	15,7 %
1 h. 30	8,6 cc.	80,1 %	19,9 %
2 h. 20	8,0 cc.	74,6 %	25,4 %
4 h. 30	6,6 cc.	61,5 %	38,5 %
6 h.	5,8 cc.	54,0 %	46,0 %
9 h.	4,4 cc.	41,0 %	59,0 %

Temps	Volume d'HCl ajouté	Hydroxylamine en excès	Oxime formée
24 h.	2,1 cc.	19,6 %	80,4 %
48 h.	1,1 cc.	10,2 %	89,8 %
72 h.	0,55 cc.	5,1 %	94,9 %
96 h.	0,5 cc.	4,7 %	95,3 %

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Temps	Benzylac.	O méthoxy	Anisylac.	α Benzyl.	γ Benzyl.
0 h. 05	19,90	18,50	18,5	4,9	4,9
0 h. 10	27,30	23,60	23,60	8,7	9,6
0 h. 20	36,60	29,6	28,30	10,10	10,5
0 h. 40	50,60	40,40	41,30	13,80	13,3
1 h.	61,80	46,90	48,30	17,10	15,7
1 h. 30	73,90	56,20	57,10	22,70	16,9
2 h.	81,40	66,50	65,50	—	—
2 h. 20	85,10	—	—	32,00	25,4
3 h. 20	90,70	—	—	—	—
3 h. 50	93,00	—	—	—	—
4 h.	—	78,10	79,00	—	—
4 h. 20	93,90	—	—	—	—
4 h. 30	—	—	—	44,10	38,50
5 h. 20	95,30	—	—	—	—
6 h.	—	84,20	85,60	52,50	46,00
7 h. 20	97,20	—	—	—	—
9 h.	—	88,60	87,90	63,70	59,00
24 h.	98,80	95,80	95,90	82,30	80,40
31 h.	—	97,20	97,70	—	—
48 h.	99,10	97,70	98,80	89,30	89,80
72 h.	—	—	—	92,60	94,90
96 h.	—	—	—	94,40	95,30
8 jours	—	9,3	99,10	98,80	?



1. Benzalacétone.
2. O méthoxy benzalacétone.
3. Anisylacétone.
4. α Benzyl méthyléthylcétone.
5. γ Benzyl méthyléthylcétone.

Ces résultats confirment à nouveau la séparation des cétones en deux groupès :

Premier groupe :

Benzylacétone ;

Ortho méthoxy benzylacétone ;

Anisylacétone.

Deuxième groupe :

α Benzyl méthyléthylcétone ;

γ Benzyl méthyléthylcétone.

Les différences ne sont pas très grandes entre les corps du même groupe. Nous ferons remarquer cependant que la vitesse semble être plus faible pour l'ortho méthoxy benzylacétone et l'anisylacétone que pour la benzylacétone. De même dans le deuxième groupe, l'empêchement stérique semble être plus grand pour le dérivé γ que pour le dérivé α .

Nous avons déjà dit qu'avec l'hydroxylamine libre la réaction n'était pas limitée : les chiffres obtenus dans les expériences précédentes le prouvent assez clairement. Cependant, nous avons voulu faire toute de même, à titre de vérification l'essai inverse. Nous avons donc mis de la benzylacétone-oxime en suspension dans un mélange hydroalcoolique de même composition que celui des essais précédents : au bout de trois jours, il n'y avait pas encore d'hydroxylamine mise en liberté.

En résumé, l'action de l'hydroxylamine libre ou sous forme de chlorhydrate sur les cinq cétones mises en œuvre nous permettent de les classer dans l'ordre suivant, au point de

vue de l'empêchement stérique, avec une *séparation bien nette en deux groupes*:

1° Benzylacétone, ortho méthoxy benzylacétone et anisylacétone;

2° α Benzyl méthyléthylcétone; γ Benzyl méthyléthylcétone

Nous pouvons dire de plus que la présence des radicaux « méthoxy » en ortho ou en para influencent d'une façon à peu près égale et pas très considérable la vitesse de réaction.

Au contraire, le radical « méthyl » des deux dernières cétones alourdit considérablement la molécule et diminue d'une manière très sensible la vitesse de réaction. Mais nous ne pouvons pas affirmer que l'empêchement stérique est plus prononcé pour l'une ou pour l'autre, car les courbes qui représentent la vitesse de réaction passent l'une sur l'autre. Il semble cependant que la γ benzyl méthyléthylcétone réagisse plus lentement.

CHAPITRE IV

HYDROGÉNATION DES CÉTONES SATURÉES

Comme pour les cétones non saturées, nous avons déterminé l'influence de l'empêchement stérique en mesurant la vitesse d'hydrogénation. Ici encore, et pour les mêmes raisons que précédemment, nous avons mesuré des vitesses relatives et non des vitesses globales.

Pour les cétones non saturées, nous avons employé l' α pinène comme corps étalon; mais nous avons vu que le pinène s'hydrogénait complètement après la double-liaison des cétones et avant la fonction cétone. Il ne pouvait donc pas convenir pour le cas qui nous occupe en ce moment. Nous avons donc choisi le phénol comme corps étalon parce que nous pouvions suivre son hydrogénation en titrant le phénol non hydrogéné par l'iode, selon la méthode indiquée par Redmann, Weith et Brock (1).

Le phénol peut fixer environ 3,3 molécules d'hydrogène pour donner du cyclohexanol et un peu de cyclohexane (2). Les cétones mises en œuvre, au contraire, ne fixent qu'une seule molécule pour donner l'alcool correspondant. En réalité, elles peuvent fixer quatre molécules d'hydrogène, une sur la

(1) REDMAN, WEITH et BROCK. Chem. News, 109-110, p. 176.

(2) DÉTRIE. Thèse de doctorat. Nancy, 1922; KLEINER. Thèse de doctorat. Nancy, 1923.

fonction cétone et trois sur le noyau, mais ces trois dernières se fixent avec une vitesse beaucoup moins considérable que celle de la première molécule et il y a généralement une coupure assez nette dans une hydrogénation complète après la fixation de la première molécule. Nous n'avons donc fait état que de l'hydrogénation de la fonction cétone en laissant de côté celle du noyau.

Notre procédé repose sur un partage de l'hydrogène entre la cétone et le phénol. Il est préférable, pour des raisons de sensibilité, de ne mettre en présence qu'un tiers de molécule de phénol et une molécule de cétone, chacun de ces deux corps ne pouvant alors fixer qu'une quantité égale d'hydrogène (une molécule).

Comme pour les cétones non saturées, nous avons arrêté l'hydrogénation après fixation d'une seule molécule d'hydrogène et nous avons déterminé dans quelles proportions les deux corps s'étaient partagé l'hydrogène. Pour cela, nous avons dosé le phénol non hydrogéné, phénol dont le pourcentage correspond également à celui de la cétone hydrogénée.

Mais, nous avons vu plus haut que le phénol pouvait fixer 3,3 molécules d'hydrogène dans certaines conditions d'expérience. Il importait donc, avant de commencer les essais, de déterminer la courbe d'hydrogénation du phénol seul. C'est ce que nous avons fait dans notre travail. Cette opération est d'ailleurs facilitée par le fait que la courbe d'hydrogénation du phénol est représentée sensiblement par une droite.

Dosage du phénol. — Le phénol fixe de l'iode pour donner du tri-iodophénol d'après l'équation :



mais cette réaction doit se faire en présence de bicarbonate

de soude, qui absorbe l'acide iodhydrique mis en liberté. Il faut, de plus, pour que la réaction soit totale, mettre un excès d'iode. On titre cet iode en excès avec de l'hyposulfite de soude.

Avant de procéder à l'hydrogénation des mélanges de phénol et de cétone, nous avons fait quelques titrages de notre solution de phénol, de façon à trouver les conditions les meilleures pour doser tout le phénol et avoir des résultats concordants. C'est que, en effet, quand l'iode n'est pas en excès d'au moins 15 à 20 %, les nombres obtenus ne sont pas constants et sont généralement inférieurs aux nombres calculés. Au contraire, quand l'excès d'iode est suffisant, tout le phénol est transformé en tri-iodophénol et les résultats sont toujours satisfaisants. Avec le mode opératoire que nous donnons plus bas, nous avons trouvé pour le phénol cristallisé dont nous disposions au laboratoire, une richesse de 99,6 % et c'est sur ce titre que nous avons fait tous nos calculs.

Le mode opératoire une fois trouvé, nous avons vérifié :

1° Que les résultats ne variaient pas dans les limites de concentration où nous devions opérer ensuite ;

2° Que les résultats concordaient lorsque nous employons de l'acide acétique ou de l'alcool comme solvant.

Mode opératoire. — On prépare d'abord les solutions nécessaires au titrage du phénol :

- a) Une solution titrée d'iode à 4,5 gr. environ par litre ;
- b) Une solution à peu près normale de bicarbonate de soude ;
- c) Une solution double-normale d'acide sulfurique ;
- d) Une solution titrée d'hyposulfite de soude N/10.

On prépare ensuite une solution de phénol d'une concentration telle qu'elle contienne $1/300$ de molécule dans 10 ou 20 cc. Enfin, on pèse un centième de molécule de cétone; on verse dessus un volume de solution de phénol correspondant à $1/300$ de molécule et on complète à 50 cc.

On hydrogène ce mélange en présence de noir de platine et on arrête l'hydrogénation après avoir fixé 250 cc. d'hydrogène, ce qui, dans les conditions de l'expérience, correspondait à 1 centième de molécule. On laisse le platine se déposer, on prélève 25 cc. et on complète à 50 cc. (Solution A).

D'autre part, dans une flacon de 500 cc. environ, on verse 50 cc. d'eau, 70 cc. de la solution de bicarbonate de soude (140 cc. quand on a employé l'acide acétique comme solvant), puis 10 cc. de la solution A. On y ajoute un large excès d'iode (60 cc. environ) et on agite le mélange pendant 5 minutes. Il faut agiter avec précautions au début et avec le flacon débouché jusqu'à ce que les acides du mélange soient complètement neutralisés par le bicarbonate de soude.

Au bout de cinq minutes, on rend le mélange acide en y versant 50 cc. de la solution d'acide sulfurique et on titre l'iode en excès par l'hyposulfite en présence d'empois d'amidon.

Il faut bien vérifier que le bicarbonate n'absorbe pas d'iode: dans le cas contraire, il faut tenir compte de la quantité d'iode absorbée.

Nous avons fait trois séries d'opérations:

a) Hydrogénation avec de l'acide acétique comme solvant et en présence de 1 gr. de noir de platine;

b) Hydrogénation avec de l'alcool et 1 gr. de noir de platine;

c) Hydrogénation avec de l'acide acétique et 0,5 gr. de noir de platine.

Voici les résultats obtenus :

a) ACIDE ACÉTIQUE ET 1 GR. DE NOIR DE PLATINE

1° *Benzylacétone* :

Iode = 59,6 cc. ;

Hyposulfite : 14,55 cc. correspondant à 37,83 cc. d'iode ;

Iode employé réellement : $59,6 - 37,83 = 21,77$ cc. ;

Iode correspondant théoriquement à la quantité de phénol mise en œuvre : 49,91 cc. ;

Hydrogène fixé par la cétone : $\frac{21,77}{49,91} = 43,6 \%$.

2° *Ortho méthoxy benzylacétone* :

Iode = 60,2 cc. ;

Hyposulfite : 17,25 cc. correspondant à 44,85 cc. d'iode ;

Iode employé réellement : $60,2 - 44,85 = 15,35$ cc. ;

Hydrogène fixé par la cétone : 30,7 %.

3° *Anisylacétone* :

Iode = 59,4 cc.

Hyposulfite = 17,25 cc. correspondant à 42,38 cc. d'iode ;

Iode employé réellement : $59,4 - 42,38 = 17,02$ cc.

Hydrogène fixé par la cétone : 34,0 %.

4° α *Benzyl méthyléthylcétone* :

Iode = 59,3 cc. ;

Hyposulfite : 14,35 cc. correspondant à 37,31 cc. d'iode ;

Iode employé réellement : $59,3 - 37,31 = 21,99$ cc. ;

Hydrogène fixé par la cétone : 44,0 %.

5° γ Benzyl méthyléthylcétone:

Iode = 59,4 cc.;
Hyposulfite: 16,25 cc. correspondant à 42,25 cc. d'iode;
Iode employé réellement: $59,4 - 42,25 = 17,15$ cc.;
Hydrogène fixé par la cétone: 34,4 %.

b) ALCOOL ET 1 GR. DE NOIR DE PLATINE

1° Benzylacétone:

Iode = 60,1 cc.;
Hyposulfite: 8,4 cc. correspondant à 21,84 cc. d'iode;
Iode réellement employé: $60,1 - 21,84 = 38,26$ cc.
Hydrogène fixé par la cétone: 76,8 %.

2° Ortho méthoxy benzylacétone:

Iode = 60,0 cc.;
Hyposulfite: 12,7 cc. correspondant à 33,02 cc. d'iode;
Iode réellement employé: $60,0 - 33,02 = 26,98$ cc.;
Hydrogène fixé par la cétone: 54,0 %.

3° Anisylacétone:

Iode = 60,0 cc.;
Hyposulfite: 11,2 cc. correspondant à 29,12 cc. d'iode;
Iode réellement employé: $60,0 - 29,12 = 30,88$ cc.;
Hydrogène fixé par la cétone: 61,9 %

4° α Benzyl méthyléthylcétone:

Iode = 60,0 cc.;
Hyposulfite: 8,05 cc. correspondant à 20,93 cc. d'iode;
Iode réellement employé: $60,0 - 20,93 = 39,07$ cc.;
Hydrogène fixé par la cétone: 78,4 %.

5° γ Benzyl méthyléthylcétone:

Iode = 60,0 cc.;

Hyposulfite: 11,0 cc. correspondant à 28,6 cc. d'iode;

Iode réellement employé: $60,0 - 28,6 = 31,4$ cc.;

Hydrogène fixé par la cétone: 62,9 %.

REMARQUE

c) ACIDE ACÉTIQUE ET 0,5 GR. DE NOIR DE PLATINE

1° Benzylacétone:

Iode = 55,0 cc.;

Hyposulfite: 15,4 cc. correspondant à 34,65 cc. d'iode;

Iode réellement employé: $55,0 - 34,65 = 20,35$ cc.;

Iode correspondant théoriquement au phénol employé:

43,19 cc.;

Hydrogène fixé par la cétone: 47,1 %.

2° Ortho méthoxy benzylacétone:

Iode = 55,1 cc.;

Hyposulfite: 18,0 cc. correspondant à 40,86 cc. d'iode;

Iode employé réellement: $55,1 - 40,86 = 14,24$ cc.;

Hydrogène fixé par la cétone: 33,0 %.

3° Anisylacétone:

Iode = 55,1 cc.;

Hyposulfite: 17,1 cc. correspondant à 38,47 cc. d'iode;

Iode employé réellement: $55,1 - 38,47 = 16,63$ cc.;

Hydrogène fixé par la cétone: 38,5 %.

4° α Benzyl méthyléthylcétone:

Iode = 55,0 cc.;

Hyposulfite: 15,3 cc. correspondant à 34,35 cc. d'iode;

Iode réellement employé: $55,0 - 34,35 = 20,65$ cc.;

Hydrogène fixé par la cétone: 47,8 %.

5° γ Benzyl méthyléthylcétone:

Iode = 54,8 cc.;

Hyposulfite: 17,05 cc. correspondant à 38,36 cc. d'iode;

Iode réellement employé: 54,8 — 38,36 = 16,44 cc.;

Hydrogène fixé par la cétone: 38,1 %.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

	Acide acétique	Alcool	Acide et 0,5 gr. Pt.
α Benzyl méthyl.	44,0 %	78,4 %	47,8 %
Benzylacétone	43,6 %	76,8 %	47,1 %
γ Benzyl méthyl . .	34,4 %	62,9 %	38,1 %
Anisylacétone	34,0 %	61,9 %	38,5 %
O méthoxy benzyl.	30,7 %	54,0 %	33,0 %

Comme on le voit, d'après ces résultats, l'ordre de classement des cétones n'est plus le même que dans le cas de l'action de l'hydroxylamine. L'empêchement stérique se manifeste d'une façon plus nette pour l'ortho méthoxy benzylacétone que pour les autres cétones. On a le classement suivant:

- α Benzyl méthyléthylcétone;
- Benzylacétone;
- γ Benzyl méthyléthylcétone;
- Anisylacétone;
- Ortho méthoxy benzylacétone.

Pouvons-nous dire alors qu'il y a contradiction avec la théorie de l'empêchement stérique? Non, car cette théorie faisait prévoir une difficulté plus grande pour les deux benzyl méthyléthylcétones que pour la benzyl acétone, ce qui est conforme à l'expérience. Toutefois la différence est faible.

Les résultats concernant l'ortho méthoxy benzylacétone sont eux-mêmes conformes à la théorie, car OCH^3 se trouve en ortho, c'est-à-dire bien près de la fonction cétone. Au contraire, les résultats relatifs à l'anisylacétone sont assez inattendus, car OCH^3 se trouve en para et ne devrait par conséquent agir que faiblement.

La nature du solvant a aussi une influence qui n'est pas négligeable. En effet, dans l'alcool, la vitesse d'hydrogénation augmente d'une façon considérable pour les cétones, à moins que ce ne soit la vitesse d'hydrogénation du phénol qui diminue. En tout cas, le résultat est que la proportion de cétone hydrogénée est augmentée de 80 % environ. Mais, il faut faire remarquer que, s'il y a un changement sur la quantité de cétone hydrogénée, il n'y en a pas dans le classement des diverses cétones entre elles.

L'influence de la quantité de platine semble assez faible : la proportion de cétone hydrogénée est augmentée de 1/10 environ seulement.

CONCLUSIONS

En résumé, ce travail contient :

1° La préparation de quelques homologues supérieurs de la benzalacétone et de leurs dérivés hydrogénés. Parmi ces corps, quatre étaient inconnus et nous les avons caractérisés par leurs semi-carbazones.

2° Un nouveau mode de préparation de l'aldéhyde méta oxy benzoïque en passant par le diacétate de méta nitro benzylidène, corps que nous avons préparé pour la première fois.

3° Une étude de la vitesse d'hydrogénation des cétones non saturées : les résultats obtenus sont d'accord avec les lois de l'empêchement stérique.

4° Une étude de la vitesse de réaction des cétones saturées avec l'hydroxylamine à l'état libre ou à l'état de chlorhydrate. Dans les deux cas, nous avons trouvé que les lois de l'empêchement stérique étaient respectées.

5° Une étude de la vitesse d'hydrogénation des cétones saturées : ici aussi, il y a un empêchement stérique, mais le classement obtenu par les cétones mises en œuvre n'est plus le même. Les radicaux soudés au noyau semblent alourdir plus sensiblement la molécule que ceux qui sont soudés à la chaîne latérale, et ce, d'autant plus qu'ils sont plus proches de la fonction cétone.

Vu et approuvé:

Nancy, le 19 Octobre 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. PETIT.

Vu et permis d'imprimer:

Nancy, le 20 Octobre 1923.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM,

Membre de l'Institut.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

Préparation industrielle de l'Ammoniaque

Vu et approuvé :

Nancy, le 19 Octobre 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. PETIT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 20 Octobre 1923.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM,

Membre de l'Institut.

